Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

152. BAND, 4. HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 6. AUGUST 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 152 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 4

Originalabhandlungen — Seite

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis des Kobalts mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylamin 241

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis des Kobalts mit Alkalicyanat und Tri-n-butylamin 245

Berkhout, H. W., Über die Bestimmung von Kalium als Perchlorat in Mischdüngern. Mit 1 Textabbildung 248

Rády, G., und **L. Erdey,** Komplexometrische Wismutbestimmung 253

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat I. Mitteilung. Allgemeines über das Reagens 259

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat II. Mitteilung. Die Bestimmung des Quecksilbers 262

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat III. Mitteilung. Die Bestimmung des Bleis 266

Rao, G. Gopala, and **T. P. Sastri,** Induced Reactions in Dichrometry. With Hydroquinone as Inductor 270

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Nachweis des Kobalts mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylamin

Von

MAX ZIEGLER und OSKAR GLEMSER

(Eingegangen am 7. Oktober 1955)

Zum Nachweis geringer Mengen Kobalt als Rhodanokobaltat(II) Me^I_2 $[Co(SCN)_4]$ sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. DITZ[1], FEIGL[2] sowie KOLTHOFF[4] benutzten die intensive Blaufärbung, die bei Zusatz von Aceton zu einer Lösung des Kobaltrhodanids in saurem Medium auftritt. VOGEL[7] sowie auch ROSENHEIM u. COHN[6] zeigten, daß außer Ketonen auch Alkohole und Aldehyde intensiv blaue Färbungen liefern, die auf Bildung von Solvaten zurückgeführt werden.

Gute Nachweismöglichkeiten ergaben sich durch die Verwendung von substituierten Arsonium- oder Phosphoniumsalzen. Unter den Oniumsalzen der fünften Gruppe des Perioden-Systems haben nach POTRATZ u. ROSEN[5] substituierte Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumsalze die Fähigkeit, mit Lösungen von Rhodanokobaltaten(II) schwerlösliche blaue Alkyl- oder Aryl-Onium-rhodanokobaltate(II) zu bilden, die in Chloroform löslich und somit aus der wäßrigen Phase extrahierbar sind. Besonders gut eignet sich Triphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumsalz zum Nachweis von Kobalt. Zum Unterschied von den genannten Oniumverbindungen erhielten POTRATZ u. ROSEN[5] mit den von ihnen benutzten Alkylammoniumverbindungen auch bei Anwesenheit größerer Mengen Kobalt keine Reaktion unter Bildung blauer Niederschläge der entsprechenden Alkylammoniumrhodanokobaltate(II).

Im Verlaufe von Untersuchungen über die Extrahierbarkeit von Halogenoiden der Schwermetalle[8] zeigte es sich nunmehr, daß aus einer schwach sauren Lösung von Alkalirhodanokobaltat(II), die nur so wenig Alkalirhodanid enthält, daß mit Amylalkohol kein Rhodanokobaltat(II) extrahierbar ist, auf Zusatz von Tri-n-butylamin alsbald das Kobalt mit blauer Farbe quantitativ auszuschütteln ist. Der gleiche Effekt wurde durch Zusatz von Tri-n-butylammoniumsulfatlösung erreicht, wobei in der wäßrigen Phase eine aus kleinen Tropfen bestehende tiefblaue Fällung auftritt. Die systematische Verfolgung der Erscheinung zeigte, daß alle Alkyl- bzw. Arylamine oder die entsprechenden Ammoniumsalze die beschriebene Reaktion liefern, sofern nur der Alkyl- bzw. Arylrest ein hinreichend hohes Molekulargewicht aufweist. Sehr empfindliche Reaktionen liefern also außer Butylammoniumsalzen u. a. auch

Triamylammonium-, Trioctylammonium-, Cetyl-trimethylammonium-, Cetylpyridinium-, Dicyclohexylammoniumsalz oder die entsprechenden Amine. Die Fällung beruht auf der Bildung schwerlöslicher Alkyl- bzw. Arylammoniumrhodanokobaltate(II)*.

Diese Rhodanokobaltate(II) sind in den verschiedensten organischen Solventien, wie Alkoholen, Estern usw. löslich. Zum Ausschütteln aus der wäßrigen Lösung eignen sich Butyl-, bzw. Amyl- oder Octylalkohol, ferner Butylacetat, Amylacetat, Acetophenon, Cyclohexanon, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und andere Extraktionsmittel. Die Löslichkeit der Ammoniumrhodanokobaltate(II) in diesen Solventien ist erheblich größer als die der Arsonium- oder Stiboniumrhodanide.

Bei der nachfolgend beschriebenen Nachweisreaktion können die genannten Lösungsmittel, am besten Amylalkohol, zur Extraktion des gebildeten Ammoniumrhodanokobaltats(II) benutzt werden.

Diese Nachweisreaktion ist außergewöhnlich empfindlich, die Nachweisempfindlichkeit liegt bei 0,5 μg Co für die Grenzkonzentration 1:3000000. Auch ist die große Spezifität zu beachten, da praktisch alle in Frage kommenden Ionen maskiert werden können.

Arbeitsvorschrift für den Nachweis des Kobalts

a) Der Nachweis neben Alkali- und Erdkalimetallen

a) Mit Tri-n-butylamin. Man vermischt die neutrale oder schwach saure Probelösung mit einigen Tropfen 50%iger Kaliumrhodanidlösung, setzt Butylamin hinzu (für den Nachweis im Mikroreagensglas 1—2 Tropfen) und schüttelt gut um. Nach dem Absitzen des Amins fügt man 1—2 Tropfen 1n Schwefelsäure hinzu. Eine blaue Abscheidung unter der Butylamin-Phase zeigt Kobalt an. Verschwindet nach nochmaligem Umschütteln die bereits aufgetretene Färbung, so setzt man noch einen Tropfen 1n Schwefelsäure hinzu. Zusatz von Amylalkohol vor dem Umschütteln mit dem Amin verbessert meist die Sichtbarkeit der Blaufärbung.

β) Mit Tributylammoniumacetat. Die schwach saure Probelösung wird mit 2—3 Tropfen 50%iger Kaliumrhodanidlösung und 2—3 Tropfen Tributylammoniumacetatlösung versetzt. Nach Zufügen von wenig Amylalkohol schüttelt man gut durch und beobachtet die Färbung der nichtwäßrigen Phase.

Tributylammoniumacetat: Tributylamin wird unter Kühlung mit Eisessig auf einen p_H-Wert von 3—4 neutralisiert. Diese Lösung färbt sich allmählich schwach bräunlich. Haltbarer ist ein Reagens, das einen geringen Überschuß von freiem Amin enthält, der durch die freie Säure der Probelösung neutralisiert wird.

Nachweisempfindlichkeit: 0,5 μg Co bei der Grenzkonzentration: 1:3000000.

b) Der Nachweis neben Eisen(III)-salzen

Die Anwesenheit von Eisen(III)-salzen stört die Nachweisreaktion durch das Auftreten einer Gelbrotfärbung der Butylaminschicht*. Jedoch kann das Eisen(III)-salz leicht mit Natriumfluorid als Natriumeisenfluorid maskiert werden.

* Hierüber wird noch berichtet werden.

Arbeitsvorschrift. Man versetzt die schwach saure Probelösung mit einer genügenden Menge festen Natriumfluorids. Weiterhin wird dann so verfahren, wie unter a) beschrieben wurde.

Zum Nachweis des Kobalts neben großen Mengen Eisen(III)-salz kann man dieses auch mit Natriumthiosulfat reduzieren, gemäß:

$$2\,Fe^{3+} + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}.$$

Arbeitsvorschrift. Die schwach saure Probelösung wird mit konzentrierter Natriumthiosulfatlösung und mit Kaliumrhodanidlösung versetzt. Alsdann fügt man etwas festes Natriumfluorid bis zur Entfärbung hinzu und verfährt im übrigen wie unter a) *α)* oder *β)* angegeben ist.

Nachweisempfindlichkeit: 0,5 μg Co,
Grenzkonzentration: 1:3 000 000,
Grenzverhältnis: Co : Fe = 1:50000.

Das Grenzverhältnis liegt bei dem Nachweis des Kobalts mit α-Nitroso-β-naphthol bei 1:2100 (Feigl u. Stern[3]) und wird durch die beschriebene Reaktion übertroffen.

Der Nachweis von 1 μg Kobalt mit Alkalirhodanid und Aceton gelingt nach Ditz[1] sowie Kolthoff[4] noch bei dem Grenzverhältnis Co:Fe = 1:1000.

c) *Der Nachweis neben Wismut*

Wismut(III)-salzlösungen liefern mit Alkalirhodanid intensive Gelbfärbungen. Diese Störung kann wie bei dem Nachweis des Kobalts neben Eisen(III)-salzen mit Natriumfluorid eliminiert werden. Man verfährt wie unter b) beschrieben wurde.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co neben 2000 μg Bi.

d) *Der Nachweis neben Vanadin*

Vanadylsalze ($VOSO_4$) verursachen bei dem Nachweis des Kobalts eine graubraune Trübung der Tributylaminschicht. Jedoch sind nach der Arbeitsweise a) noch 1 μg Co neben 60 μg V erkennbar.

Eine gute Maskierung des Vanadins kann man jedoch mit Natriumfluorid erreichen. Man verfährt wie unter b) beschrieben.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co neben 2000 μg V (als $VOSO_4$).

e) *Der Nachweis neben Uran*

Reine Uranylnitratlösung bildet unter den Versuchsbedingungen der Vorschrift a) eine orangegelbe Färbung der Butylaminschicht aus, welche den Nachweis des Kobalts behindert*. Das Uran läßt sich jedoch ebenfalls mit Natriumfluorid maskieren. Man verfährt hierzu wie unter b) beschrieben ist.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co neben 5000 μg U [als $UO_2(NO_3)_2$].

f) *Der Nachweis neben Molybdän*

Als Molybdat vorliegendes Molybdän stört den Kobaltnachweis unter a) nicht.

* Diese Reaktion wird z. Zt. näher untersucht.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co neben 3000 μg Mo (als Molybdat).

Säuert man eine solche Lösung mit Schwefelsäure stärker an, so bildet sich eine intensive Gelbfärbung aus, die vom Tributylamin aufgenommen wird*.

g) Der Nachweis neben Mangan oder Chrom

Reine Mangan(II)-salzlösung gibt unter den Versuchsbedingungen der Vorschrift a) eine gelbbraune Trübung von MnOOH, die an der Grenzfläche Wasser/Tributylamin flotiert wird. Setzt man jedoch zur Probelösung festes Ammoniumchlorid vor der Zugabe des Rhodanids zu, so unterbleibt die Trübung. Das Ansäuern mit Schwefelsäure erübrigt sich in diesem Fall.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co neben 200 μg Mn.

Chromat stört den Kobaltnachweis wenig**. Es ist 1 μg Co bei einer Grenzkonzentration 1:3000000 neben der 1000fachen Menge Cr nachweisbar.

i) Der Nachweis neben Kupfer

Kupfer(II)-salzlösungen liefern mit Rhodanid und Tributylamin intensiv braungefärbte Tributylaminphasen, aus denen sich eine braune Flüssigkeit absondert***. Der Kobaltnachweis wird durch die starke Färbung gestört. Jedoch kann Kupfer(II)-salz mit Sulfit reduziert und so maskiert werden. Mit Vorteil benutzt man Triäthanolaminsulfit**** für die Reduktion oder auch Natriumthiosulfat.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co neben 2000 μg Cu^{2+}.

k) Der Nachweis neben Nickel

Nickel(II)-salzlösungen bilden mit Alkalirhodanid und Tributylamin schwache Grünfärbungen aus, die die Sichtbarkeit der Kobaltreaktion etwas behindern.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co neben 100 μg Ni.

l) Der Nachweis neben Wolfram

Als Wolframat vorliegendes Wolfram behindert den Nachweis nach a) nicht.

Die Selektivität des Kobaltnachweises

Aus den Darlegungen geht hervor, daß nach dem beschriebenen Verfahren schon durch Zusatz von Natriumfluorid und Natriumthiosulfat eine große Spezifität erreicht wird, die man durch Zugabe von Sulfit und Ammoniumchlorid noch steigern kann.

---

* Diese Reaktion wird z. Zt. näher untersucht.

** Die Extrahierbarkeit des Tributylammoniumchromats wird z. Zt. untersucht.

*** Diese Reaktion ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

**** Lieferbar durch die Firma Th. Schuchardt, München.

Zusammenfassung

1. Es wird eine empfindliche Nachweisreaktion für Kobalt mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylamin bzw. mit Tributylammoniumacetat beschrieben, deren Nachweisempfindlichkeit bei 0,5 μg Co für die Grenzkonzentration 1:3000000 liegt.

2. Die Reaktion ist zum Nachweis von Kobalt neben Eisen(III)-salz gut geeignet und erlaubt den Nachweis von 1 μg Co neben 50 mg Fe^{3+} (Co:Fe = 1:50000). Als Maskierungsmittel für das Eisen dienen Natriumfluorid und Natriumthiosulfat.

3. Durch Natriumfluorid sind ferner Vanadyl-, Uranyl- und Bi^{3+}-Ionen gut maskierbar.

4. Cu^{2+}-Ionen werden zum Nachweis des Kobalts mittels Triäthanolaminsulfit oder Natriumthiosulfat zu Kupfer(I)-salz reduziert.

5. Es läßt sich durch die beschriebene Reaktion 1 μg Kobalt neben anderen Schwermetallen bei folgenden Grenzverhältnissen nachweisen: $Co:Ni^{2+} = 1:100$. — $Co:Cr^{3+} = 1:1000$. — $Co:Cu^{2+} = 1:2000$. — $Co:Bi^{3+} = 1:2000$. — Co:V (als $VOSO_4$) = 1:2000. — Co:U [als $UO_2(NO_3)_2$] = 1:5000. — $Co:Mo^{6+}$ (als Molybdat vorliegend) = 1:3000. — $Co:Mn^{2+} = 1:200$. — $Co:Fe^{3+} = 1:50000$.

Literatur

[1] Ditz, H.: Chemiker-Ztg. **25**, 110 (1901); **46**, 121 (1922). — Z. anorg. allg. Chem. **219**, 97 (1934). — [2] Feigl, F.: Österr. Chemiker-Ztg. **26**, 75, 83 (1923). — [3] Feigl, F., u. R. Stern: diese Z. **60**, 31 (1921). — [4] Kolthoff, I. M.: Mikrochemie **8**, 176 (1930); vgl. diese Z. **88**, 129 (1932). — [5] Potratz, H. A., and J. M. Rosen: Analyt. Chemistry **21**, 1276 (1949); vgl. diese Z. **132**, 61 (1951). — [6] Rosenheim, A., u. R. Cohn: Z. anorg. allg. Chem. **27**, 289 (1901). — [7] Vogel, H. W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2313 (1879); vgl. diese Z. **21**, 563 (1882). — [8] Vgl. Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chem., im Druck.

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Nachweis des Kobalts mit Alkalicyanat und Tri-n-butylamin

Von

Max Ziegler und Oskar Glemser

(Eingegangen am 7. Oktober 1955)

Der von uns mitgeteilte Nachweis von Kobalt als Tributylammoniumrhodanid[3] ist ein spezieller Fall der Umsetzung von Alkali-Schwermetallhalogenoiden mit Alkyl- oder Arylammoniumsalzen bzw. mit den

entsprechenden Aminen[4]. So ist z. B. die Bildung substituierter Ammoniumrhodanide nicht auf Kobalt beschränkt, auch andere Ionen, wie z. B. Fe^{3+}-, Cu^{2+}-, Pd^{2+}-, UO_2^{2+}-Ionen u. a. bilden ähnliche Verbindungen. Als Halogenoide kommen außer dem CNS^--Ion auch CNO^--, $CNSe^-$-, N_3^--Ionen u. a. in Betracht*. Die charakteristischen Farben der Reaktionsprodukte einiger Ionen sind in der Tabelle zu finden.

Tabelle

Metall-Ion	SCN^-	CNO^-	$SeCN^-$	N_3^-
Co^{2+}	blau	blau	blau	blau
Cu^{2+}	braun	grün (p_H 7)	Selenabscheid.	braun
Fe^{3+}	rot	orangebraun	Selenabscheid.	rot
Pd^{2+}	gelb	—	orange, instabil Selenabscheid.	gelb
UO_2^{2+}	gelb	—	gelb, instabil	gelb
Cr^{3+}	rotviolett	—	instabile Färbung	rotviolett
Rh^{3+}	schwach rot	—	„	rot
Ru^{3+}	intensiv rotviolett	—	„	rot
Os^{3+}	orange	—	„	gelb

Als Beispiel sei die Reaktion von Kobalt(II)-salzen mit Kaliumcyanat und Tri-n-butylamin bzw. Tri-n-butylammoniumacetat genannt. Dorrington u. Ward[1] untersuchten die Umsetzung zwischen Kaliumcyanat und Kobalt(II)-salzen, die später von Kolthoff[2] zum Nachweis geringer Mengen von Kobalt empfohlen wurde. Eisen(III)-salze liefern mit Kaliumcyanat eine orangebraune Lösung, die sich beim Kochen unter hydrolytischer Abscheidung von Eisen(III)-oxydaquat entfärbt. Auf diese Weise kann 1 μg Co neben der 100fachen Menge Eisen am Auftreten einer Blaufärbung der Lösung erkannt werden. Die Grenzkonzentration liegt bei 1 : 10000.

Wir fanden nun, daß sich die Grenzkonzentration für den Nachweis durch Zusatz von z. B. Tri-n-butylamin bzw. Tri-n-butylammoniumacetat beträchtlich herabsetzen läßt, da der entsprechende Kobaltkomplex mit Amylalkohol extrahiert werden kann.

Arbeitsvorschrift. Die schwach saure Probelösung wird mit 40—50 mg Ammoniumsulfat, 3 Tropfen Kaliumcyanatlösung, sowie 1—2 Tropfen Tributylamin versetzt und durchgeschüttelt. Hierauf schüttelt man mit 2—3 Tropfen Amylalkohol (Mikroreagensglas) aus und setzt der Lösung tropfenweise 0,1n Salzsäure zu (p_H 1—2). Eine Blaufärbung der nichtwäßrigen Phase zeigt Co an.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co,
Grenzkonzentration: 1 : 1000000,
Reagenslösung: 25%ige Lösung von KCNO (1 Tag haltbar).

* Die analytischen und präparativen Verfahren unter Verwendung der betreffenden Alkyl- bzw. Arylammonium-Übergangsmetallhalogenoide werden z. Zt. eingehend bearbeitet, worüber laufend berichtet werden wird.

Ein Vorteil der Nachweisreaktion liegt in der geringen Beeinflussung durch *Nickel** und andere Metallsalze ohne Anwendung von Maskierungsmittel wie folgende Übersicht zeigt.

1 μg Co, Grenzverhältnis	$Co : Ni^{2+}$	$= 1 : 8000$
1 μg Co, Grenzverhältnis	$Co : Mn^{2+}$ (als $MnSO_4$)	$= 1 : 6000$
1 μg Co, Grenzverhältnis	$Co : Cr^{3+}$ (als Chromalaun)	$= 1 : 2000$
1 μg Co, Grenzverhältnis	$Co : UO_2^{2+}$ (als Acetat)	$= 1 : 1000$.

Weitere Verbesserungen der Spezifität werden in bezug auf Fe^{3+}- und Bi^{3+}-Ionen durch Maskierung mit Natriumfluorid erreicht.

Arbeitsvorschrift für den Nachweis neben Eisen(III)-salz: Die schwach saure Probelösung wird mit 40—50 mg Ammoniumsulfat, 3 Tropfen 25%iger KOCN-Lösung, konzentrierter Natriumfluoridlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung und einem kleinen Überschuß Fluorid versetzt. Nach Zusatz von 1—2 Tropfen Tri-n-butylamin schüttelt man gut durch. Dann gibt man tropfenweise 0,1 n Salzsäure hinzu und extrahiert mit wenig Amylalkohol.

Bei großen Mengen von Fe^{3+} kann auch mit $Na_2S_2O_3$ reduziert werden gemäß:

$$2\ Fe^{3+} + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}.$$

Die Maskierung einer geringen Menge nichtreduzierten Eisen(III)-salzes erfolgt mit etwas Natriumfluorid. Die letztgenannte Methode ist jedoch nur bei sehr großen Eisenüberschüssen erforderlich.

Nachweisempfindlichkeit: 1 μg Co,

Grenzverhältnis: $Co : Fe = 1 : 100000$.

Bei der Maskierung mit Natriumfluorid sind weiterhin folgende Nachweismöglichkeiten zu erzielen:

1 μg Co, Grenzverhältnis $Co : Bi$ [als $Bi(OH_2NO_3)$] $= 1 : 35000$ (hierbei erfolgte die Maskierung mit 100 mg NaF); 1 μg Co, Grenzverhältnis $Co : Mo$ (als Molybdat) $= 1 : 5000$; 1 μg Co, Grenzverhältnis $Co : W$ (als Wolframat) $= 1 : 1000$; 1 μg Co, Grenzverhältnis $Co : UO_2^{2+}$ [als $UO_2(NO_3)_2] \cdot 6\ H_2O$) $= 1 : 5000$.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Übersicht über die Reaktionen von substituierten Aminen bzw. Ammoniumsalzen mit Alkali-Kobalt-Halogenoiden gegeben.

2. Unter diesen Reaktionen ist der Kobaltnachweis mit Kaliumcyanat reaktionsempfindlich und ohne Maskierung besonders zur Anwendung bei Anwesenheit von viel Nickel zu empfehlen.

3. Bei Maskierung mit Natriumfluorid können geringe Mengen von Kobalt neben sehr großen Eisenüberschüssen nachgewiesen werden.

* Das bei den obenerwähnten Versuchen benutzte Nickelsalz wurde durch Veraschen von Nickeldiacetyldioxim und Lösen des Rückstandes in Säure bereitet.

Literatur

[1] Dorrington, B. J. F., and A. M. Ward: Analyst 54, 327 (1929). — [2] Kolthoff, I. M.: Mikrochemie 8, 176 (1930); vgl. diese Z. 88, 129 (1932). — [3] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. 152, 241 (1956). — [4] Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chem., im Druck.

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus der Staatlichen Agrikulturchemischen Untersuchungsanstalt Maastricht, Niederlande

Über die Bestimmung von Kalium als Perchlorat in Mischdüngern

Von

H. W. Berkhout

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 16. April 1956)

In den letzten Jahren ist eine große Zahl Untersuchungen über die Bestimmung von Kalium mit Tetraphenylbornatrium veröffentlicht worden. Das Reagens eignet sich für die Bestimmung von Kalium in Mischdüngern, organischen und anorganischen Düngemitteln, im Boden, in Pflanzenmaterial, Lebensmitteln usw. Gewisse Nachteile der Methode, wie schlechte Filtrierbarkeit des Niederschlages, großer Reagensverbrauch, konnten beseitigt werden und es wurden auch Mittel gefunden, um Störungen durch Fremd-Ionen auszuschalten[1, 2, 3]. Trotzdem wird in der Staatlichen Agrikulturchemischen Untersuchungsanstalt in Maastricht wegen der hohen Kosten des Reagenses die Kaliumbestimmung nur in organischen Düngemitteln, wie Kompost und Stallmist, und in Pflanzenmaterial mit Tetraphenylbornatrium durchgeführt.

Die Kaliumbestimmung in Mischdüngern erfolgt dagegen als Kaliumperchlorat. Bei dieser Bestimmung stößt man nun auf verschiedene Schwierigkeiten, besonders durch die Notwendigkeit, zuvor die Ammonium- und Sulfat-Ionen zu entfernen. Die Entfernung des Ammoniaks erfolgt in der Staatlichen Agrikulturchemischen Untersuchungsanstalt Maastricht durch Kochen mit Calciumhydroxyd, in England durch Kochen und Eindampfen mit Natriumnitrit und in den übrigen bei der OEEC angeschlossenen Ländern[4] nach der Entfernung des Sulfats durch Eindampfen eines aliquoten Teils der erhaltenen Lösung und Glühen des Rückstandes. Zur Entfernung des Sulfats dienen in fast allen obengenannten Ländern Barium-Ionen, nur in Schweden verwendet man einen Kationenaustauscher (Amberlite I. R. 100).

Das Vertreiben des Ammoniaks durch Kochen mit Calciumhydroxyd dauert in den meisten Fällen mehrere Stunden und bei Anwesenheit von Harnstoff soll nach dem Kochen mit Kalk sogar noch eingedampft und geglüht werden.

Die Entfernung des Sulfats als Bariumsulfat ist nicht ohne Bedenken und kann zu niedrigen Werten Anlaß geben. Deshalb wird in der Untersuchungsanstalt Maastricht bei Gegenwart von viel Sulfat nicht nur mit Bariumchlorid gefällt, sondern auch — sogar bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen — zuvor mit Calciumhydroxyd gekocht.

Nach einem Studium der in verschiedenen Ländern angewendeten Methoden zur Entfernung des Sulfats, schien die schwedische Methode mit dem Kationenaustauscher am besten geeignet. Einige orientierende Versuche erwiesen, daß der Kationenaustauscher Imac C12 (N.V. Activit, Amsterdam) sich auch ausgezeichnet für die Trennung der Sulfat- von den Kalium-Ionen eignet. Die Apparatur wurde möglichst einfach gehalten (siehe unten).

Nachdem man in der wäßrigen Lösung des Düngemittels das Sulfat mittels des zuvor aktivierten Austauschers entfernt hat, werden die vom Austauscher gebundenen Kalium- und Ammonium-Ionen mit Salzsäure quantitativ aus der Säule gewaschen; zugleich wird der Austauscher regeneriert. Es gibt danach verschiedene Möglichkeiten, um im sauren Durchlauf die Ammoniumsalze zu entfernen. Das Vertreiben des Ammoniaks in üblicher Weise durch Eindampfen des Durchlaufes und Glühen des Rückstandes, wurde nicht weiter untersucht. Uns erschien nur die Ammoniakentfernung durch Eindampfen des Durchlaufes mit Natriumnitrit oder mit Natriumhydrogencarbonat aussichtsreich. Die Untersuchung beider Möglichkeiten ergab, daß durch Eindampfen mit Natriumnitrit unregelmäßige und im allgemeinen zu hohe Werte erhalten werden, daß aber durch Behandlung mit $NaHCO_3$ die Entfernung der Ammoniumsalze in ziemlich einfacher Weise möglich ist.

Die Apparatur, die Herstellung der gebrauchten Lösungen, sowie die Arbeitsmethodik sind nachstehend beschrieben.

Beschreibung der Methode

Apparatur

Die eigentliche Säule (Abb. 1, S. 250) ist ein 110 mm langes Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 12 mm. In der Verengung am unteren Ende befindet sich ein Pfropfen Glaswolle. Der Vorratsbehälter am oberen Ende hat 60 ml Inhalt.

Es ist zweckmäßig, das Ende des Abflußröhrchens in einer kleinen Flamme dicht zu schmelzen und nachher vorsichtig solange abzufeilen, bis — bei geöffnetem Hahne und gefüllter Säule — die erwünschte Durchlaufgeschwindigkeit erhalten wird.

Reagentien

Als Kationenaustauscher diente das Harz Imac C 12, (N. V. Activit, Amsterdam) in der Korngröße 0,2—0,4 mm. Der Austauscher wurde während einer Nacht mit Wasser gesättigt und dann in die Säule eingeführt.

Das Harz wird aktiviert oder regeneriert, indem man 100 ml 4 n Salzsäure durch die Säule laufen läßt. Darauf wird mit Wasser gewaschen bis der Durchlauf chloridfrei ist. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird auf 8—10 ml/min eingestellt.

Abb. 1
Ionenaustauscher-Säule

Weitere Reagentien. Überchlorsäure, D 1,12; 4 n Salzsäure; 10%ige wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung; 96%iger Äthylalkohol; überchlorsäurehaltiger Alkohol (3 ml Überchlorsäure, D 1,41, werden in 1 l 96%igem Äthylalkohol gelöst).

Arbeitsweise

Man bringt 13,600 g Probe mit etwa 450 ml Wasser in eine 0,5 l fassende Schüttelflasche, läßt ½ Std rotieren, füllt bis 500 ml auf, mischt und filtriert. 25 ml des Filtrats pipettiert man in den Vorratsbehälter, in dem sich noch ein wenig Wasser befinden soll, führt die Lösung in die Säule, wäscht 2mal mit etwa 10 ml, dann 1mal mit 50 ml Wasser und verwirft den Durchlauf. Man bringt eine flache Porzellanschale mit einem Durchmesser von 12 cm, deren Innenseite dunkel glasiert ist, unter die Säule und eluiert mit 100 ml Salzsäure. Der in der Schale aufgefangene saure Ablauf wird auf dem kochenden Wasserbad trocken gedampft. Der Rückstand wird in der mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale mit ein wenig Wasser und 10 ml Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und noch etwa 5 min erwärmt. Hierauf entfernt man das Uhrglas, spült mit Wasser ab und läßt den Inhalt der Schale trockendampfen und abkühlen. Der Rückstand wird mit etwa 10 ml Wasser befeuchtet und bei bedeckter Schale tropfenweise mit Salzsäure bis zur Beendigung der Reaktion versetzt. Nach Abspülen des Uhrglases mit 15 ml Überchlorsäure verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und bringt zum Abkühlen in einen Exsiccator mit konzentrierter Schwefelsäure. Der trockenen Masse setzt man etwa 10 ml überchlorsäurehaltigen Alkohol zu, verreibt die Kristallmasse vorsichtig mit einem mit einem Gummiconus versehenen Rührstäbchen, läßt absitzen und dekantiert die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch einen vorher bei 120° C getrockneten und darauf gewogenen Gooch-Tiegel mit 2 passenden Scheibchen Filtrierpapier. Man wiederholt diese Behandlung 3mal und bringt darauf die Kristalle in den Filtertiegel. Es sollen insgesamt nicht mehr als 80 ml von dem überchlorsäurehaltigen Alkohol verbraucht werden. Man wäscht 3mal mit insgesamt 20 ml Alkohol, trocknet 1 Std bei 120° C, läßt in einem Exsiccator über Calciumchlorid oder Schwefelsäure abkühlen und wägt.

Berechnung

Man berechnet die Kalimenge (K_2O) *(p)* aus: $p = 1/20\ (b—a)$ Prozent. a = das Gewicht des leeren Tiegels in Milligramm; b = das Gewicht des Tiegels mit Kaliumperchlorat in Milligramm.

Bemerkungen

Wenn man die beschriebene Methode für die Kaliumbestimmung in Patentkali und schwefelsaurem Kali anwendet, kann eine Vereinfachung durchgeführt werden.

Man gibt in diesem Falle dem sauren Ablauf sofort 9—11 ml Überchlorsäure zu, läßt auf dem Wasserbad trockendampfen und arbeitet weiter wie im letzten Teil der Arbeitsvorschrift angegeben ist. Man verbraucht jedoch nur die Hälfte der dort angegebenen Mengen Waschflüssigkeiten.

Ergebnisse

In der ersten Versuchsreihe wurden 25 ml einer Kaliumsulfatlösung (13,600 g K_2SO_4/500 ml) in die Säule eingeführt und die Kalium-Ionen mit Fraktionen von je 25 ml Salzsäure eluiert.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, werden die Kalium-Ionen schon durch 75 ml Salzsäure restlos aus der Säule entfernt.

Tabelle 1. *Eluierung von Kalium-Ionen durch Waschen mit Salzsäure*

Fraktionen von je 25 ml Salzsäure	Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 3	Fraktion 4
K_2O-Gehalt (%)	42,0	11,7	0,3	0,0

In einer zweiten Versuchsreihe wurden vier Mischdünger nach der oben beschriebenen Arbeitsweise auf ihre Kalimenge untersucht. In diesen Mischdüngern war der Gehalt an jedem der verschiedenen Bestandteile in der in der Staatlichen Agrikulturchemischen Untersuchungsanstalt üblichen Weise — in zwei unabhängig arbeitenden Laboratorien — bestimmt worden.

Die Resultate, welche in Tab. 2 zusammengestellt sind, zeigen, daß auch bei Anwesenheit von Harnstoff richtige Werte erhalten werden.

Tabelle 2. *Kaliumbestimmung in Mischdüngern*

NH_3 %	Harnstoff-N %	Nitrat-N %	P_2O_5 %	K_2O-Gehalt (%)			
				offizielle Methode		neue Methode	
1,55	1,60	—	12,2	10,3	10,3	10,2	10,4
7,35	—	6,00	7,9	14,7	14,8	14,6	14,7
6,05	1,60	8,65	11,0	15,7	15,4	15,6	15,8
14,65	—	0,65	14,9	15,4	15,5	15,4	15,6

In einer anderen Versuchsreihe wurden zehn Mischdünger im einen Labor in der offiziellen, im zweiten Labor in der beschriebenen Weise auf ihre Kaliummengen untersucht. Die Resultate sind in Tab. 3 (S. 252) zusammengestellt.

In einer letzten Versuchsreihe wurden einige Muster Patentkali und schwefelsaures Kali auf ihre Kaliummenge untersucht. In jedem Muster ist jeder Gehalt gefunden worden als Mittel von zwei aus einer Lösung ausgeführten Analysen.

In Tab. 4 ist die Reihe auf diese Weise erhaltener Kaliwerte angegeben.

Tabelle 3. *Kaliumbestimmung in Mischdüngern*

NPK	K_2O-Gehalt (%)	
	offizielle Methode Lab. B	neue Methode Lab. A
12 + 10 + 18	18,3	18,4
10 + 10 + 10	10,6	10,5
18 + 12 + 5	5,5	5,5
8 + 16 + 16	16,6	16,6
16 + 8 + 20	20,7	20,7
6 + 30 + 8	9,0	8,9
10 + 4 + 22	22,4	22,5
10 + 10 + 10	10,2	10,3
15 + 20 + 10	10,0	10,1
6 + 9 + 5	5,1	4,9

Tabelle 4. *Kaliumbestimmung in Patentkali und schwefelsaurem Kali*

Art Muster	K_2O-Gehalt (%)	
	offizielle Methode	neue Methode
Patentkali	29,7	29,7
Patentkali	28,8	28,8
Patentkali	29,2	29,1
Patentkali	28,4	28,4
schwefelsaures Kali	48,2	48,2
schwefelsaures Kali	53,5	53,4
schwefelsaures Kali	45,8	45,6

Zusammenfassung

Obgleich die Bestimmung von Kalium mit Tetraphenylbornatrium in Mischdüngern — nach Maskierung des Ammoniaks mit Formaldehyd und anderer störender Stoffe mit Komplexon — elegant und schnell ausgeführt werden kann, wurde wegen der hohen Kosten des Reagenses versucht, die Kalibestimmung mit Überchlorsäure zu verbessern.

Nach einem Studium der in verschiedenen Ländern für diese Mischdünger verwendeten Methoden, wurde ein Verfahren entwickelt, in dem nach Auslaugen des Musters mit Wasser das Sulfat mittels eines Kationenaustauschers entfernt wird. Die vom Austauscher gebundenen Kalium- und Ammonium-Ionen werden nachher durch Salzsäure aus der Säule gewaschen; im sauren Durchlauf wird das Ammoniak durch Behandlung mit Natriumhydrogencarbonat entfernt und die Kalimenge mit Überchlorsäure bestimmt.

Die Kaliumbestimmung in Mischdüngern kann in Gegenwart von Harnstoff ausgeführt werden. Bei Anwendung auf Patentkali und schwefelsaures Kali kann eine Vereinfachung durchgeführt werden.

Literatur

[1] Berkhout, H. W.: Chemist-Analyst **45**, 6 (1956). — [2] Berkhout, H. W.: Chem. Weekbl. **48**, 909 (1952); vgl. diese Z. **140**, 61 (1953). — [3] Berkhout, H. W., und G. H. Jongen: Chem. Weekbl. **51**, 607 (1955); vgl. diese Z. **150**, 216 (1956). — [4] Fertilizers, Methods of Analysis used in OEEC countries, published by the Organisation for European Economic Co-operation, 2, rue André-Pascal, Paris.

Dr. H. W. Berkhout, Staatliche Agrikulturchemische Untersuchungsanstalt, Kruisherengang 21, Maastricht (Niederlande)

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Komplexometrische Wismutbestimmung

Von

Georg Rády und Ladislaus Erdey

(Eingegangen am 18. April 1956)

Bis vor einigen Jahren hat man die Wismutbestimmung in Makromasse fast ausschließlich gravimetrisch durchgeführt. Seit der analytischen Anwendung verschiedener Komplexone — besonders der des Komplexons III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) — sind mehrere maßanalytische Bestimmungsmethoden bekannt geworden, die auch in der Praxis Anwendung gefunden haben.

G. Schwarzenbach[16], K. L. Cheng[1], E. K. Grönkvist[4] bzw. J. S. Fritz[3] titrieren das Wismut mit einer Komplexon III-maßlösung, wobei die zwei zuerst genannten Verff. Jodid, die letzten zwei dagegen Thiocarbamid als Indicator gebrauchen. Der Endpunkt wird durch das Verschwinden der Farbe des Wismut-Indicatorkomplexes angezeigt. A. L. Underwood[19] führt die Titration ebenfalls in Anwesenheit von Thiocarbamid als Indicator aus, jedoch mit einer photometrischen Endpunktsanzeige.

Außer den direkten Bestimmungsverfahren sind auch Rücktitrationsmethoden bekannt, wobei der Überschuß der in bekannter Menge zugefügten Komplexon III-lösung zurücktitriert wird. Für die Rücktitration verwenden O. Langren[10] Magnesiumsulfatlösung in alkalischem Medium, K. ter Haar u. J. Bazen[5] Thoriumnitratlösung bei etwa p_H 3 in Anwesenheit von Alizarin S als Indicator, R. Přibil u. Mitarb.[14] Eisen(III)-maßlösung mit potentiometrischer oder visueller Endpunktsbestimmung.

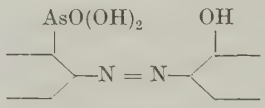
Die angeführten Methoden verloren viel an ihrer Bedeutung, als M. Malát, V. Suk u. O. Ryba[11] das Brenzcatechinviolett (Brenzcatechinsulfophthalein) als Indicator in die Chelatometrie einführten.

Dieser Indicator erwies sich unter anderem auch zur Bestimmung von Wismut als sehr gut geeignet.

Auf der Suche nach spezifischen komplexometrischen Indicatoren für einzelne Metall-Ionen wurde unsere Aufmerksamkeit auf die organischen, besonders aromatischen Arsonoverbindungen gelenkt, die wir eingehend untersuchten.

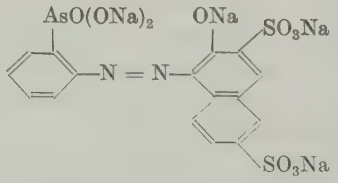
A. Rice, H. Fogg u. C. James[15] beobachteten, daß die Phenylarsonsäure mit Zirkonium-Ionen einen weißen Niederschlag bildet. In der Folgezeit untersuchten viele Forscher die Anwendbarkeit der Phenylarsonsäure und anderer aromatischer Arsonoverbindungen für chemisch-analytische Zwecke, hauptsächlich für gravimetrische Bestimmungsverfahren[13].

V. I. Kuznecov[9] arbeitete zahlreiche Farbreaktionen des Thoriums, Urans und anderer Elemente aus; aus den gesammelten Erfahrungen zieht er den Schluß, daß alle o-Hydroxy-azoverbindungen, die in Orthostellung zur Azogruppe eine Arsonogruppe enthalten, die also der Formulierung



entsprechen, in saurem Medium mit zahlreichen Elementen unter Farbänderung reagieren.

Von den von Kuznecov untersuchten Verbindungen interessierte uns besonders das *1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsaure Natrium*:



Die Verbindung wurde folgendermaßen hergestellt: o-Nitranilin wurde mit Hilfe der Reaktion Bart in o-Nitrophenylarsonsäure[7] umgesetzt, welche mit Eisen(II)-hydroxyd zu o-Aminophenylarsonsäure (o-Arsanilsäure) reduziert wurde. Nach ihrer Diazotierung[8] wurde die o-Arsanilsäure mit R-Salz im Molverhältnis 1:1 in alkalischem Medium zusammengebracht, wobei sich eine orangegelbe Färbung ergab.

Im festen Zustande ist die gefärbte Verbindung[12] ein tiefrotes, wasserlösliches Salz. Ihre 1%ige wäßrige Lösung ist rot, verdünntere Lösungen sind dagegen gelb. Die Farben der Lösungen werden durch Änderung der p_H-Werte nicht wesentlich beeinträchtigt.

Die Verbindung bildet in saurem Medium mit Zinn(IV), Uran(VI), Tantal, Niob und gewissen Seltenen Erden gelbe bzw. orangengelbe, mit

Zirkonium[6] orangegelbe, mit Thorium[18] und Wismut dagegen rote lösliche Verbindungen.

Bei näherer Untersuchung fanden wir, daß sich die Verbindung als Indicator zur komplexometrischen Bestimmung des Wismuts eignet. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Erforderliche Lösungen und Reagentien

Komplexon III-maßlösung.* 18,610 g äthylendiamintetraessigsaures Dinatriumsalz p. a. werden in bidestilliertem Wasser (oder in mit Ionenaustauscher gereinigtem Wasser) zu 1000 ml gelöst. Die auf diese Weise erhaltene Lösung ist 0,05 molar und 1 ml davon ist 0,05 Millimolen eines 2- oder 3wertigen Metall-Ions äquivalent.

1 ml 0,05 m Komplexon III-Lösung entspricht also 10,45 mg Wismut.

Obwohl sich die Maßlösung auch durch genaue Einwaage bereiten läßt, wurde ihr Titer in alkalischem Medium mit Hilfe einer Zink-Ionenlösung bekannter Konzentration gegen Eriochromschwarz T als Indicator eingestellt. Die Titerstellung wurde außerdem in saurem Medium mit Eisen(III)-Ionenlösung bekannter Konzentration in Anwesenheit von Variaminblau B-Base als Indicator überprüft[2].

Wenn die Maßlösung oder das angewandte destillierte Wasser frei war von Metall-Ionen (besonders von Calcium oder Magnesium), zeigten die beiden bei verschiedenen p_H-Werten ausgeführten Titerkontrollen völlig übereinstimmende Werte.

Der Titer der angewandten Maßlösung betrug: 0,9948. Die Maßlösung ist vollkommen titerbeständig, wenn sie in sorgfältig gereinigter Flasche aus gutem Glas aufbewahrt wird, das keine Metall-Ionen an die Lösung abgibt. — Durch entsprechende Verdünnungen wurden aus der 0,05 m Lösung 0,01 m und 0,002 m Lösungen hergestellt.

Wismutstammlösung. Durch Lösen von Wismutnitrat puriss. in verdünnter Salpetersäure wurde eine annähernd 0,075 m Lösung bereitet, deren Wismutgehalt als Wismutphosphat gravimetrisch bestimmt wurde[17]. Die Molarität der Stammlösung betrug 0,07285; 1 ml der Lösung enthielt also 15,225 mg Wismut. Die Lösung war in bezug auf Salpetersäure 0,5 n. — Durch Verdünnen dieser Stammlösung wurden 0,01 m und 0,002 m Lösungen bereitet.

Indicator. Aus dem 1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsauren Natrium wurde eine 0,5%ige wäßrige Lösung bereitet, von welcher für je 70—100 ml Titrierendvolumen 2 Tropfen benützt wurden.

Arbeitsvorschrift

Die in einen 200 ml-Meßkolben gebrachte Wismutlösung wurde in jedem Fall mit destilliertem Wasser auf 60 ml verdünnt und mit 2 Tropfen Indicatorlösung versetzt. Die rote Lösung, die bei höheren p_H-Werten auch ein wenig roten Niederschlag enthielt, wurde mit Komplexon III-maßlösung bis zum Erscheinen der rein gelben Farbe titriert.

In unseren Versuchen lag der p_H-Wert der titrierten Lösungen zwischen 1 und 3. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, läßt sich das Wismut in diesem p_H-Bereich gut titrieren. Am besten arbeitet man bei p_H 2 und stellt wenn notwendig ungefähr auf diesen p_H-Wert ein.

Die mit Maßlösungen verschiedener Konzentrationen erhaltenen Bestimmungsergebnisse sind in Tab. 1 (S. 256) zusammengestellt.

* Komplexon markenrechtlich geschützt für Chemische Fabrik Uetikon/Schweiz.

Tabelle 1. *Bestimmung verschiedener Wismutmengen mit Komplexon III-maßlösung (F = 0,9948).* Indicator I: 1-(o-Arsonophenyl-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure; Indicator II: Brenzcatechinsulfophthalein

	Einwaage Wismut mg	Maßlösungsverbrauch ml Indicator I*	II	Theoretischer Maßlösungsverbrauch ml	Gefunden Wismut mg	Abweichung µg	%	pH-Wert der titrierten Lösung
a	3,045	7,40	7,42	7,32	3,07	+ 25	+ 0,8	3
a	6,09	14,75	14,73	14,64	6,13	+ 40	+ 0,7	3
b	15,225	7,38	7,36	7,32	15,34	+ 120	+ 0,8	2,5
b	24,36	11,71	11,70	11,72	24,35	— 10	— 0,04	2
b	30,45	14,60	14,60	14,64	30,36	— 90	— 0,3	1,8
b	45,67	21,99	22,05	21,96	45,72	+ 50	+ 0,1	1,6
c	76,125	7,36	7,40	7,32	76,51	+ 400	+ 0,5	1,5
c	121,8	11,62	11,70	11,72	120,8	— 1000	— 0,8	~ 1,5
c	152,25	14,60	14,75	14,64	151,8	— 450	— 0,26	~ 1,5
c	228,37	21,90	22,20	21,96	227,7	— 670	— 0,30	~ 1

* Die einzelnen Angaben sind die Mittelwerte von je 6 Titrationen.

a) titriert mit 0,002 m K III-Lösung; b) titriert mit 0,01 m K III-Lösung; c) titriert mit 0,05 m K III-Lösung.

Genauigkeit der Methode

Um die Genauigkeit der Methode zu ermitteln, brachte man je 15,00 ml Wismutlösung mit 45,67 mg Wismutgehalt in den Titrierkolben, versetzte mit wechselnden Mengen Salpetersäure und fügte anschließend 1 n Ammoniumhydroxydlösung tropfenweise bis zum Auftreten einer schwachen Opalisation zu. Sodann wurde 1 ml 1 n Salpetersäure zugesetzt und mit dest. Wasser auf 60 ml verdünnt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Indicator wurde die Lösung mit 0,01 m Komplexon III-lösung titriert.

Bei 8 parallel ausgeführten Bestimmungen wurden im Mittel 45,62 mg Bi gefunden. Der mittlere relative Fehler ergab sich zu $\pm$ 0,11%, der mittlere Fehler der einzelnen Messungen betrug $\pm$ 0,07 ml.

Störungen durch Fremd-Ionen

Die komplexometrische Bestimmung der Wismut-Ionen wird mehr oder weniger durch diejenigen Kationen gestört, die in saurem Medium mit Äthylendiamintetraacetat beständige Komplexverbindungen bilden; es stören außerdem alle Anionen, die die Hydrolyse des Wismuts fördern und solche, die mit Wismut eine ähnlich stabile Komplexverbindung bilden wie mit der Maßlösung.

Die Wismutbestimmung wird — falls die Menge der farbigen Ionen nicht so groß ist, daß ihre eigene Farbe den Farbumschlag des Indicators

stört — von den folgenden Ionen nicht gestört: Silber, Blei, Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Aluminium, Calcium, Barium, Strontium, Magnesium, Natrium, Kalium und Ammonium.

Thorium-, Zirkonium-, Lanthan- und Uran(VI)-Ionen stören die Bestimmung, teils weil sie mit der Maßlösung eine komplexe Verbindung bilden, teils wegen Bildung von farbigen Verbindungen mit dem Indicator.

Auch Eisen(III)-Ionen stören, da sie — besonders zwischen p_H 2—3 — ebenfalls Maßlösung verbrauchen. Eisen(III)-Ionen bilden mit dem Indicator keine farbige Verbindung, auch zerstören sie den Indicator nicht.

Die störende Wirkung der Eisen(III)-Ionen läßt sich leicht beseitigen, indem man die Lösung mit wenig fester Ascorbinsäure versetzt; in diesem Falle entspricht der Verbrauch an Maßlösung nur den vorhandenen Wismut-Ionen.

Im Gange dieser Versuche ergab sich, daß auf Zugabe von Ascorbinsäure die Wismutlösung eine grellgelbe Farbe erhält — ähnlich wie bei der Zugabe von Thiocarbamid. Diese Farbe verschwindet auf Einwirkung der Komplexon III-maßlösung, indem sich die Lösung vollständig entfärbt. Versuche, Ascorbinsäure als Indicator zu verwenden, lieferten nur dann gute Ergebnisse, wenn die Ascorbinsäure in großem Überschuß zugegen und der p_H-Wert nicht niedriger war als 2,5.

Von Anionen stören Phosphat, Chlorid und zum Teil auch Sulfat (in Anwesenheit der zwei letztgenannten Anionen scheidet sich leicht ein basisches Salz aus). Es stören weiterhin Anionen, die das Wismut komplex binden (z. B. Fluorid). Der Fluoridkomplex ist jedoch nicht beständiger als die mit der Maßlösung gebildete Komplexverbindung; die störende Wirkung ist nicht stöchiometrisch. In Lösungen mit 45 mg Bi^{3+} und 2 mg F^-, d. h. mit einem Molverhältnis von 1 : 0,5 konnte das Wismut mit einem Fehler von —1,5% bestimmt werden. Die Messung des komplex nicht gebundenen Wismuts läßt sich zur Bestimmung der Fluorid-Ionen nicht anwenden.

Die Untersuchung der Indicatoreigenschaften sowohl der 1-(o-Arsonophenyl-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure als auch anderer aromatischer Arsonoverbindungen ähnlicher Zusammensetzung wird in unserem Institut weiter fortgesetzt.

Herrn Ladislaus Pallos danken wir für die Herstellung des Indicators.

Zusammenfassung

Für die komplexometrische Bestimmung der Wismut-Ionen wurde in der 1-(o-Arsonophenyl-azo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure ein neuer, gut brauchbarer Indicator festgestellt. 2 Tropfen der 0,5%igen wäßrigen

Lösung des Natriumsalzes dieser Verbindung werden 100 ml der zu titrierenden schwach salpetersauren Lösung zugefügt. Die entstandene Rotfärbung schlägt bei der mit Komplexon III-lösung im p_H-Bereich 1—3 durchgeführten Titration im Äquivalenzpunkt in reines Gelb um. Wismutmengen zwischen 2 und 200 mg können mit einem durchschnittlichen Fehler $\pm$ 0,3% bestimmt werden. Der relative Fehler der Methode beträgt $\pm$ 0,1%, ihre Standardabweichung $\pm$ 0,07 ml.

Die Bestimmung wird von den Ionen folgender Metalle gestört: Thorium, Cer(IV), Zirkonium, Lanthan, Uran(VI), Eisen(III). Die störende Wirkung von Eisen(III) läßt sich jedoch durch Reduktion mit Ascorbinsäure leicht beseitigen. Von Anionen stören unter anderem Phosphat, Chlorid, Sulfat, und Fluorid.

Literatur

[1] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **26**, 1977 (1954). — [2] Erdey, L., u. G. Rády: diese Z. **149**, 250 (1956). — [3] Fritz, J. S.: Analyt. Chemistry **26**, 1978 (1954); vgl. diese Z. **148**, 226 (1955/56). — [4] Grönkvist, E. K.: Farmac. Revy **52**, 305 (1953). — [5] ter Haar, K., u. J. Bazen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 108 (1954); vgl. diese Z. **142**, 457 (1954). — [6] Horton, A. D.: Analyt. Chemistry **25**, 1331 (1953); vgl. diese Z. **144**, 365 (1955). — [7] Jacobs, W. A., M. Heidelberger and J. P. Rolf: J. Amer. chem. Soc. **40**, 1582 (1918). — [8] Kalb, L.: Liebigs Ann. Chem. **423**, 56 (1921). — [9] Kuznecov, V. I.: Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **10**, 1512 (1940); Dok. Acad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss.) **31**, 898 (1943). — [10] Langren, O.: Svensk. farmac. Tidskr. **56**, 24 (1953). — [11] Malát, M., V. Suk u. O. Ryba: Chem. Listy **48**, 203 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [12] Margerum, D. W., C. H. Byrd, S. A. Reed and Ch. V. Banks: Analyt. Chemistry **25**, 1219 (1953); vgl. diese Z. **146**, 453 (1955). — [13] Portuov, A. I.: Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem.) **18**, 594 (1948). — [14] Přibil, R., Z. Koudela u. B. Matyska: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 80 (1951); vgl. diese Z. **135**, 360 (1952). — [15] Rice, A., H. Fogg and C. James: J. Amer. chem. Soc. **48**, 895 (1926); vgl. diese Z. **73**, 431 (1928). — [16] Schwarzenbach, G.: Prospekt über Komplexonmethoden, Fa. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz (1948). — [17] Staehler, A., u. W. Scharfenberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3862 (1905). — [18] Thomason, P. F., M. A. Perry and W. M. Byerly: Analyt. Chemistry **21**, 1239 (1949); vgl. diese Z. **132**, 124 (1951). — [19] Underwood, A. L.: Analyt. Chemistry **26**, 1322 (1954); vgl. diese Z. **145**, 69 (1955).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI, Gellért tér 4 (Ungarn)

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G.,
Marl (Kreis Recklinghausen)

Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat

I. Mitteilung

Allgemeines über das Reagens

Von

Reinhold Wickbold

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Dialkyldithiocarbaminate der allgemeinen Formel $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>N\cdot C\cdot SNa$ (S doppelt) wurden erstmalig von M. Delépine[2] vor etwa 50 Jahren für den Nachweis von Kupfer und Eisen empfohlen. Lange Jahre galt dann insbesondere das Diäthyldithiocarbaminat als colorimetrisches Reagens auf Kupfer, seine Reaktionen mit anderen Schwermetallen wurden lediglich unter dem Gesichtspunkt möglicher Störungen dieser colorimetrischen Bestimmung berücksichtigt. Die Situation änderte sich erst, nachdem K. Gleu u. R. Schwab[3] Untersuchungen über die Anwendungsbreite dieser Verbindungen anstellten und nachdem H. Bode[1] seine eingehenden Versuche, die er speziell mit dem Diäthyldithiocarbaminat durchführte, veröffentlichte.

Bei der Durchsicht des schnell anwachsenden Schrifttums muß man jedoch den Eindruck gewinnen, als ob diese Verbindungen nur als Reagentien für die Metallspurenanalyse interessant seien. Diese Auffassung ist aber genau so einseitig, wie die jahrelang vorherrschende Meinung, daß das Diäthyldithiocarbaminat lediglich ein Reagens auf Kupfer sei.

In den folgenden Mitteilungen wird gezeigt werden, daß sich die Reaktionen der Carbate, wie wir diese Verbindungen nach einem Vorschlag von Gleu u. Schwab nennen, insbesondere die des Diäthyldithiocarbaminats, ausgezeichnet zu visuellen Titrationen ausnutzen lassen. Bevor die einzelnen von uns ausgearbeiteten Verfahren beschrieben werden, sei in dieser Mitteilung einiges Grundsätzliche über die Reaktionen zwischen dem Diäthyldithiocarbaminat und den Schwermetallen vorausgeschickt.

Da wir uns im folgenden auf das Diäthyldithiocarbaminat (a-Carbat nach Gleu u. Schwab) beschränken, soll unter „Carbat" schlechthin dieses Disubstitutionsprodukt verstanden werden.

Die analytisch wertvollen Eigenschaften der Carbatfällungen sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die Niederschläge sind in Wasser außerordentlich schwer löslich.
2. Als Innerkomplexsalze lösen sie sich dagegen gut in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise in Chloroform.
3. Einige Fällungen sind farbig und ergeben in organischen Lösungsmitteln entsprechend farbige Lösungen.

Unsere orientierenden Versuche hatten zusätzlich zu den inzwischen von anderer Seite bekannt gewordenen Tatsachen ein bemerkenswertes Ergebnis: Die Schwermetallcarbate haben sehr deutlich voneinander unterschiedene Löslichkeiten, so daß eine ausgeprägte Reaktionsreihenfolge beobachtet wird, wenn mehrere mit Carbat fällbare Metalle gleichzeitig in einer Lösung vorhanden sind. Ein Beispiel möge dies verdeutlichen: Aus einer Lösung, die Quecksilber, Kupfer und Blei enthält, fällt bei portionsweisem Zusatz von Natriumcarbatlösung zunächst nur weißes Quecksilbercarbat aus, da diese Fällung das kleinere Löslichkeitsprodukt hat. Nachdem alles Quecksilber ausgefallen ist, tritt die gelbbraune Fällung des Kupfercarbats auf, um schließlich durch die wiederum weiße Fällung des Bleicarbats abgelöst zu werden. Für die im alkalischen Gebiet mit Carbat fällbaren Metalle konnten wir diese Reaktionsreihenfolge wie folgt festlegen:

Tabelle 1. *Reaktionsreihenfolge der alkalisch mit Carbat fällbaren Metalle*

Medium		Farbe der Fällung bzw. deren Lösung in $CHCl_3$
NH_4OH/Tartrat $p_H \sim 9$	NaOH/Tartrat $p_H \sim 12$	
Hg	Hg	farblos*
Ag	Ag	gelblich
Cu	Cu	intensiv gelbbraun
Ni	Ni	grünstichig gelb
Co	Co	grün
Pb	Pb	farblos
Bi	Bi	gelb
Cd	Cd	farblos
Tl^{III}	Tl^{III}	farblos
Sb^{III}	—	hellgelb
Zn	—	farblos
Mn^{II}	—	rotbraun, unbeständig
Fe^{III}	—	rotbraun bis schwarz

* Erst in höherer Konzentration ($>$ 50 mg Hg/50 ml $CHCl_3$) leicht gelbstichig.

Ein in der Reihe höherstehendes Metall reagiert bevorzugt vor den tieferstehenden Fällungsgenossen. Man kann sogar bereits gebildete Carbatniederschläge durch Zufügen von Metallsalzlösung eines höherstehenden Metalls umsetzen, derart, daß das tieferstehende Metall aus seiner Bindung an Carbat verdrängt wird. Zweckmäßig führt man solche Verdrängungsreaktionen durch, indem man das zunächst gefällte Carbat

in Chloroform einschüttelt und dann die organische Phase mit der wäßrigen Salzlösung des höherstehenden Metalls unter Schütteln umsetzt. Die Verdrängung läuft besonders schnell ab, wenn die wäßrige Phase hierbei auf etwa p_H 5 gestellt wird.

Bei diesen für die später zu beschreibenden Titrationsverfahren wichtigen Reaktionen beobachteten wir zwei Ausnahmen: In den Reihen stehen Nickel und Kobalt unter dem Kupfer. Tatsächlich wird diese Reihenfolge auch eingehalten, wenn die genannten Metalle in Lösung gemeinsam gefällt werden.

Dagegen gelingt es nur unvollständig, das Nickelcarbat mit Kupfer- oder Quecksilbersalzlösung umzusetzen. Mit Kobaltcarbat gelingt ein derartiger Umsatz überhaupt nicht mehr. Man erinnert sich bei diesen Anomalien an die bekannte Erscheinung, daß auch die Sulfide des Kobalts und Nickels in saurer Lösung nicht ausfallen, daß sie aber, nachdem man sie alkalisch gefällt hat, durch mäßige Säurekonzentrationen nicht wieder gelöst werden können.

In Tab. 2 wird gezeigt, welche Möglichkeiten der Maskierung von Carbatreaktionen bisher bekannt sind. Im Hinblick auf die äußerst kleinen Löslichkeitsprodukte der Carbate ist nicht verwunderlich, daß im wesentlichen nur zwei Maskierungsmittel in Frage kommen.

Tabelle 2. *Die Tarnung von Carbatfällungen durch Komplexon und Cyanid*

$p_H \sim 9$, NH_4OH/Tartrat			$p_H \sim 12$, NaOH/Tartrat	
ohne Tarnmittel (z. Vgl.)	+ Komplexon III	+ KCN	+ KCN	+ Komplexon III + KCN
Hg	Hg	—	—	—
Ag	Ag	—	—	—
Cu	Cu	—	—	—
Ni	—	—	—	—
Co	—	—	—	—
Pb	(Pb)*	Pb	Pb	(Pb)*
Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
Cd	—	Cd	Cd	—
Tl^{III}	Tl^{III}	Tl^{III}	Tl^{III}	Tl^{III}
Sb^{III}	Sb^{III}	Sb^{III}	—	—
Zn	—	—	—	—
Mn^{II}	—	—	—	—
Fe^{III}	—	—	—	—

* Pb wird durch Komplexon überwiegend, jedoch nicht vollständig getarnt.

Zusammenfassung

Als Einleitung zu einer Reihe von Berichten über visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat werden in der vorliegenden Mitteilung die analytisch wichtigen Eigenschaften der Schwer-

metallcarbate besprochen. Es wird eine Reaktionsreihenfolge der Metalle gegenüber dem Fällungsreagens mitgeteilt, die den noch folgenden maßanalytischen Verfahren zugrunde liegt.

Literatur

[1] Bode, H.: diese Z. **142**, 414 (1954); **143**, 182 (1954); **144**, 90, 165 (1955). — [2] Delépine, M.: Bull. Soc. chim. France. (4) **3**, 643, 652 (1908). — [3] Gleu, K., u. R. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52).

Dr. R. Wickbold, Chemische Werke Hüls A.G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G., Marl (Kreis Recklinghausen)

Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat

II. Mitteilung

Die Bestimmung des Quecksilbers*

Von

Reinhold Wickbold

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Von allen Schwermetallfällungen des Diäthyldithiocarbaminats („Carbat") hat das Quecksilbercarbat das kleinste Löslichkeitsprodukt. Demgemäß steht dieses Metall auch an der Spitze der von uns in der 1. Mitteilung* wiedergegebenen Reaktionsreihe. Ihm folgen das Silber und das Kupfer. In einer Lösung, die gleichzeitig Quecksilber- und Kupfer-Ionen enthält, fällt daher bei portionsweisem Zusatz von Natriumcarbatlösung zunächst weißes Quecksilbercarbat aus, und erst nachdem dieses restlos niedergeschlagen ist, wird gelbes Kupfercarbat gebildet. Sorgt man dafür, daß Silber abwesend ist — man kann es gegebenenfalls als Chlorid fällen und abfiltrieren — so kann man hierauf eine einfache Titration des Quecksilbers gründen. Zur Indikation dienen anwesende oder zugesetzte Kupfer-Ionen. Man titriert mit einer Natriumcarbat-Maßlösung. Der Niederschlag ist zunächst rein weiß. Mit Annäherung an den Äquivalenzpunkt wird die Umfärbung nach gelb an der Einfallstelle immer deutlicher, verschwindet aber beim Umschwenken. Beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes teilt sich die gelbe Färbung dem ganzen Kolbeninhalt mit. Dieser Endpunkt wird noch besser sichtbar, wenn man die zu titrierende Lösung mit einigen Millilitern Chloroform unterschichtet. Dadurch wird die Hauptmenge des Niederschlages

* I. Mitteilung: diese Z. **152**, 259 (1956).

laufend in die organische Phase eingeschüttelt. Der Farbwechsel von Farblos nach Gelb ist in der nunmehr nur noch schwach trüben Lösung sehr scharf zu erkennen. Titrationen mit 0,1—0,01 n Maßlösungen sind auf einen Tropfen genau. Bei Anwendung von 0,001 n Maßlösung wird besser so verfahren, daß man zu der Quecksilber enthaltenden Lösung, die sich in einem Schütteltrichter mit Schliffstopfen befindet, die Maßlösung portionsweise zufügt und jedesmal kräftig schüttelt. Man beobachtet dann die Farbe der sich schnell absetzenden Chloroformphase. Sobald sie eine deutlich gelbe Farbe annimmt, ist der Äquivalenzpunkt überschritten. Auf diese Weise kann auch mit 0,001 n Lösung auf ein bis zwei Tropfen genau titriert werden. Da 1 ml 0,001 n Lösung einer Menge von 0,1 mg Hg entspricht, erbringt dieses einfache Titrationsverfahren den unmittelbaren Anschluß an das Dithizon-Spurenverfahren und schließt damit eine häufig empfundene Lücke in der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers.

Es zeigte sich, daß die geschilderte Titration in Anwesenheit aller anderen Kationen durchführbar ist, abgesehen vom Silber, worauf weiter oben bereits hingewiesen wurde. Bei Anwesenheit größerer Mengen farbiger Kationen (Cu, Ni, Co, Fe) muß allerdings der Farbwechsel in der Chloroformphase — wie bei 0,001 n Lösung beschrieben — beobachtet werden.

Von den Anionen stören Cyanid und Jodid. Sie dürfen daher nicht anwesend sein. Chlorid, Bromid und Rhodanid verlangsamen, wenn sie in größeren Mengen vorliegen, den Reaktionsablauf dadurch, daß die Dissoziation der stark komplexen Quecksilberhalogenide die Geschwindigkeit der Carbatbildung bestimmt. Man beobachtet dann schon weit vor dem Endpunkt bei jedem Reagenszusatz die Bildung des gelben Kupfercarbats, das beim Schütteln nur langsam in weißes Quecksilbercarbat übergeht. Ein zügiges Titrieren ist daher nicht mehr möglich. Schneller läuft die Reaktion ab, wenn man die Carbatfällung, wie schon beschrieben, in Chloroform löst, indem man mit diesem Lösungsmittel unterschichtet und kräftig schüttelt. Eine weitere wesentliche Verbesserung erzielten wir durch Zugabe eines Emulgators*, der die beiden Phasen zu einer weißen Emulsion verbindet. Gegen das reine Weiß dieser Emulsion ist die erste Verfärbung nach gelb derart scharf zu erkennen, daß wir diese Modifikation ganz allgemein — also auch in Abwesenheit der genannten Halogenide — empfehlen möchten. Das Verfahren erfährt allerdings die Einschränkung, daß die Lösungen farblos sein müssen. In Anwesenheit größerer Mengen Eisen, Kupfer, Nickel usw. muß unter Verzicht auf den Emulgator gearbeitet und die Umfärbung der Chloroformphase beobachtet werden.

* Geeignet ist z. B. Marlipal MG (Chemische Werke Hüls A G.), ein oxäthylierter Fettalkohol.

Nachdem die Vorzüge dieser für Quecksilber spezifischen Titration herausgestellt wurden, muß auf eine nachteilige Eigenschaft des Reagenses selbst hingewiesen werden: Die angesetzten Maßlösungen, gleichgültig welcher Stärke, sind nicht titerbeständig. Beispielsweise vermindert sich der Titer einer 0,01 n Carbatlösung um rund 0,4% je Tag. Wiewohl anderen Carbaten, etwa dem Pyrollidincarbat (t-Carbat nach Gleu u. Schwab), eine größere Beständigkeit zugeschrieben wird, reicht diese nach unseren Erfahrungen auch nicht aus, um den einmal festgestellten Titer solcher Lösungen als konstant anzunehmen. Wenn daher ohnehin anhand einer bekannten Quecksilbersalzlösung täglich kontrolliert werden muß, ist das Diäthylcarbat vorzuziehen, da die Löslichkeiten seiner Fällungen in Chloroform und ihre Färbungen es für die

Tabelle 1. *Titrationen von Quecksilber mit Carbatlösungen.* *$HgCl_2$-Einwaagelösung*: 13,62 g $HgCl_2$ p.a. in dest. Wasser gelöst und auf 1000 g Gesamtgewicht aufgefüllt. 1 g enthält 10,06 mg Hg

Einwaage g $HgCl_2$-Lösung	mg Hg gegeben	ml Carbatlösung verbraucht	mg Hg gefunden	% Fehler
a) Titration mit etwa 0,001 n Carbatlösung				
0,1407	1,42	16,43	—	Faktorstellung 1 ml = 0,0862 mg Hg
0,1511	1,52	17,62	1,52	± 0
0,2324	2,34	27,12	2,34	± 0
0,2381	2,40	27,82	2,40	± 0
0,3770	3,79	44,18	3,81	+ 0,5
0,3890	3,91	45,21	3,90	— 0,3
b) Titration mit etwa 0,01 n Carbatlösung				
0,5352	5,38	6,27	—	Faktorstellung 1 ml = 0,8584 mg Hg
0,4452	4,48	5,21	4,47	— 0,2
0,8631	8,68	10,18	8,73	+ 0,6
1,0026	10,09	11,79	10,12	+ 0,3
2,5292	25,42	29,62	25,42	± 0
2,4021	24,19	28,80	24,20	+ 0,1
3,5451	35,63	41,50	35,61	— 0,1
4,7114	47,40	55,21	47,37	— 0,1
c) Titration mit etwa 0,1 n Carbatlösung				
5,1054	51,36	5,98	—	Faktorstellung 1 ml = 8,589 mg Hg
5,0306	50,61	5,92	50,85	+ 0,5
10,0594	101,2	11,77	101,1	— 0,1
10,0277	100,9	11,70	100,5	— 0,4
25,0341	251,8	29,25	251,2	— 0,2
25,0693	252,2	29,31	251,7	— 0,2
40,2133	404,5	47,05	404,2	— 0,1
40,1248	403,7	46,90	402,8	— 0,2

hier zu besprechenden Titrationsverfahren besonders geeignet machen. Gegenüber den Vorteilen des mitgeteilten Verfahrens fällt eine täglich auszuführende Kontrolltitration auch nur wenig ins Gewicht.

In Tab. 1 werden Ergebnisse mitgeteilt, die nach den am Schluß ausführlicher beschriebenen Arbeitsvorschriften erhalten wurden. Durch Einwägen einer gravimetrisch hergestellten Quecksilberchloridlösung wurden bekannte Mengen des Metalls vorgelegt und je nach Größenordnung mit 0,001—0,1 n Carbatlösung titriert. Die Carbatmaßlösungen wurden, da sie nicht titerbeständig sind, nur ungefähr eingewogen. Ihre genauen Titer wurden mit der Einwaagelösung festgestellt. Die entsprechenden Daten sind in der Tabelle mit aufgeführt.

Arbeitsvorschriften

1. Erforderliche Reagentien.

a) *Carbatmaßlösungen.* Etwa 0,1 n: 20 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat werden in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt. Die 0,01 n bzw. 0,001 n Lösungen werden durch Verdünnen der 0,1 n Lösung auf das Zehn- bzw. Hundertfache bereitet.

b) *0,01 n Quecksilberchloridlösung.* 1,3576 g $HgCl_2$ p.a. und 25 ml 20%ige Schwefelsäure werden in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

c) *Kupferacetatlösung.* Etwa 1 g des chemisch reinen Salzes werden unter Zugabe von 25 ml 20%iger Schwefelsäure in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

d) *Weinsäure.* 10%ige wäßrige Lösung.

e) *Ammoniak.* konz. rein, 25%ig.

f) *Emulgatorlösung.* 100 ml Marlipal MG werden mit dest. Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

g) *Chloroform.*

2. Ausführung der Titrationen.

Vorbemerkung: 0,1—5 mg Hg titriert man mit 0,001 n Carbatlösung
5 —50 mg Hg „ „ „ 0,01 n „
50 —500 mg Hg „ „ „ 0,1 n „

a) *Die Titration farbloser Lösungen.* Die Untersuchungslösung wird in einem 300 ml fassenden Schliff-Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml Weinsäure und 1 ml Kupferacetatlösung versetzt und mit Ammoniak deutlich alkalisch gestellt. Ein Überschuß schadet nicht. Nachdem man 1—2 ml Emulgatorlösung und einige Milliliter Chloroform zugefügt hat, wird das Ganze nach Verschließen des Kolbens (Schliffstopfen!) kräftig geschüttelt, wobei sich eine weiße Emulsion bildet. Diese titriert man unter Umschwenken je nach Menge des vorhandenen Quecksilbers mit 0,1 oder 0,01 n Carbatlösung auf eben sichtbare Verfärbung nach Gelb. Der Titer der verwendeten Carbatlösung wird in gleicher Weise in einer parallel laufenden Titration ermittelt, bei der man 25 ml der 0,01 n Quecksilberchloridlösung (für 0,01 n Carbatlösung) bzw. 100 ml davon (für 0,1 n Carbatlösung) vorgelegt hat.

b) *Die Titration farbiger Lösungen.* Man verzichtet in diesem Fall auf den Emulgatorzusatz, versieht die Untersuchungslösung aber sonst mit den gleichen Zusätzen wie unter 2a beschrieben. Der Zusatz an Chloroform wird dabei auf etwa 10 ml erhöht. Man gibt die Maßlösung portionsweise zu, schüttelt nach jeder Zugabe unter Verschließen des Kolbens kräftig durch und beobachtet die sich schnell absetzende Chloroformphase. Ihre Verfärbung nach Gelb zeigt den Endpunkt an. Liegen größere Quecksilbermengen vor und ist man daher genötigt, mit 0,1 n

Lösung zu titrieren, so muß beachtet werden, daß das Quecksilbercarbat in größerer Konzentration das Chloroform bereits vor dem Endpunkt leicht gelbstichig verfärbt. Trotzdem ist bei einiger Übung das erste Auftreten der kräftigen Kupfercarbatfarbe deutlich zu erkennen.

c) *Die Titration mit 0,001 n Carbatlösung.* Kleinste Quecksilbermengen titriert man grundsätzlich nach Vorschrift 2b, gleichgültig, ob farbige oder farblose Lösungen vorliegen. Die beginnende Umfärbung der Chloroformphase erkennt man um so besser, je kleiner der Zusatz an Chloroform ist. Er ist daher auf wenige Milliliter zu begrenzen.

Zusammenfassung

Diäthyldithiocarbaminatlösungen lassen sich zu einer spezifischen Titration des Quecksilbers in tartrathaltiger ammoniakalischer Lösung verwenden. Zugesetzte Kupferlösung indiciert den Endpunkt in der Weise, daß nach restloser Fällung des weißen Quecksilbercarbats die intensiv gelb gefärbte Kupfercarbatfällung auftritt. Die Titration wird durch Zusatz von Chloroform und gegebenenfalls eines Emulgators verbessert, insbesondere dann, wenn Halogenide des Quecksilbers vorliegen. Die Carbatmaßlösungen sind nicht titerbeständig und müssen täglich mit bekannter Quecksilberlösung eingestellt werden.

Dr. R. Wickbold, Chemische Werke Hüls AG., Marl (Kreis Recklingshausen)

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls AG., Marl (Kreis Recklinghausen)

Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat

III. Mitteilung

Die Bestimmung des Bleis*

Von

Reinhold Wickbold

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Blei-Ionen werden durch Diäthyldithiocarbaminat (Carbat) schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich quantitativ gefällt, so daß die Reaktion zu einer maßanalytischen Bleibestimmung dienen kann. Für eine visuelle Titration bedarf es aber noch eines Indicators, der das Verschwinden der Blei-Ionen aus der Lösung zuverlässig erkennen läßt. Da Farbreaktionen des Bleis nur in geringer Zahl bekannt sind, ist es ein

* II. Mitteilung: diese Z. **152**, 262 (1956).

glücklicher Umstand, daß sich das bekannte Metallspurenreagens Diphenylthiocarbazon (Dithizon) hierfür besonders gut eignet. Es sei daran erinnert, daß sich Dithizon in Chloroform mit grüner Farbe löst und daß sein Bleikomplex darin mit roter Farbe löslich ist. Wir fanden, daß sich unterhalb von p_H 6 das Carbat gegenüber dem Dithizon als stärker komplexbildend erweist, so daß es dem roten Bleidithiozonat das Metall zu entziehen vermag. Es bildet sich dabei farbloses Bleicarbat und freies grünes Dithizon. Alle genannten Reaktionsprodukte sind in Chloroform löslich. Da, wie H. Bode[1] gezeigt hat, das Carbat unterhalb von p_H 5 einer schnell ansteigenden Zersetzung unterliegt, oberhalb von p_H 6 sich, wie wir fanden, die Komplexkonstanten des Bleicarbates und des Bleidithizonates einander soweit annähern, daß keine bevorzugte Bildung des einen oder anderen Komplexes mehr stattfindet, ist das Dithizon als Indicator für den vorliegenden Fall nur im p_H-Bereich von 5—6 verwendbar.

Die Titration läßt sich wie folgt verwirklichen: Man puffert die Lösung unter Zusatz eines Komplexbildners auf p_H 5—6, setzt einige Milliliter einer sehr verdünnten Lösung von Dithizon in Chloroform hinzu und titriert unter starkem Schütteln mit eingestellter Carbatlösung. Dabei beobachtet man zunächst die Reaktion des großen Bleiüberschusses mit dem Dithizon: Die organische Phase färbt sich rot. Beim Umschwenken erscheint die ganze Lösung rot. Wenn man sich dem Äquivalenzpunkt nähert, sieht man an der Einfallstelle bereits eine Umfärbung nach Grün. Noch aber ist genügend Blei in Lösung, so daß die rote Farbe beim Umschwenken wiederkehrt. Erst im Äquivalenzpunkt schlägt die gesamte Lösung scharf von Rot nach Grün um.

Die Titration reiner Bleilösungen ist also einfach und schnell durchzuführen. Welche Genauigkeit man bei Anwendung von 0,001 n bis 0,1 n Carbatlösungen erwarten kann, geht aus Tab. 1 (S. 268) hervor.

Die Anwendung der Methode ist begrenzt, da die Metalle, die in der Reaktionsreihe (siehe 1. Mitteilung[2]) über dem Blei stehen, mit erfaßt werden, falls sie zugegen sind. Es sind dies: Hg, Ag, Cu, Ni und Co. Von den nach dem Blei folgenden Elementen stören, da sie mit dem Indicator Dithizon reagieren: Bi, Cd, Tl und Zn. Wir werden in einer weiteren Mitteilung eine allerdings etwas komplizierte Methode kennenlernen, die das Blei auch in Gegenwart dieser Metalle zu bestimmen erlaubt. Die hier beschriebene einfache Methode kann aber gute Dienste leisten, wenn etwa Blei in Weichmetallen bestimmt werden soll, die außer Blei nur noch Zinn und Antimon enthalten. Ferner kann man sich ihrer bedienen, wenn man im Zuge einer elektrolytischen Bestimmung eine anodische Bleidioxydabscheidung erhält. Deren Auswaage ist häufig ungenau, einmal wegen der meist nur geringen Menge, andererseits auch wegen der nicht genau definierten Zusammensetzung des Niederschlages. Man

Tabelle 1. *Titration von Blei mit Carbatlösungen.*
Verwendete Bleilösungen: Reinstes Pb (99,99%) gelöst in HNO_3 + Weinsäure.
Lösung A = 18,58 mg Pb/g; Lösung B = 2,39 mg Pb/g

Nr.	gegeben		gefunden		% Fehler
	g Einwaage	mg Pb	ml Carbat	mg Pb	
a) Titrationen mit etwa 0,001 n Lösung. 1 ml = 0,0899 mg Pb					
Lösung B:					
1	0,0431	0,103	1,21	0,109	+ 5,8
2	0,0839	0,201	2,21	0,199	— 1,0
3	0,2088	0,499	5,53	0,497	— 0,4
4	0,6332	1,513	16,93	1,522	+ 0,6
5	1,3066	3,123	34,79	3,128	+ 0,2
6	1,6381	3,915	43,55	3,915	+ 0,0
b) Titrationen mit etwa 0,01 n Lösung. 1 ml = 0,9433 mg Pb					
7	2,2706	5,43	5,75	5,42	— 0,2
8	2,7996	6,69	7,11	6,71	+ 0,3
Lösung A:					
9	0,4559	8,47	8,96	8,45	— 0,2
10	0,8997	16,72	17,71	16,71	— 0,1
11	1,3793	25,63	27,21	25,67	+ 0,2
12	1,9970	37,11	39,44	37,20	+ 0,3
13	2,3274	43,24	45,81	43,21	— 0,1
c) Titrationen mit etwa 0,1 n Lösung. 1 ml = 9,519 mg Pb					
14	5,4612	101,5	10,63	101,2	— 0,3
15	7,2059	133,9	14,07	133,9	± 0,0
16	11,9247	221,6	23,21	220,9	— 0,3
17	13,4726	250,3	26,34	250,7	+ 0,2
18	18,1482	337,2	35,46	337,5	+ 0,1
19	22,5505	419,0	43,93	418,2	— 0,2
20	25,0323	465,1	48,82	464,7	— 0,1

taucht die Elektrode in wäßrige Hydroxylaminchlorhydratlösung, wodurch sich das Bleidioxyd schnell ablöst und titriert wie angegeben. Die so erhaltenen Werte sind sehr genau.

Auch an dieser Stelle muß auf die Inkonstanz der Maßlösungen hingewiesen werden. Man berücksichtigt sie durch eine Kontrolltitration mit bekannter Bleilösung. In der Arbeitsvorschrift wird hierauf näher eingegangen.

Arbeitsvorschriften

1. Benötigte Reagentien.

a) *Carbatmaßlösungen.* Vgl. 2. Mitteilung[3].

b) *Weinsäure.* 10%ige wäßrige Lösung.

c) *Pufferlösung.* 136 g Natriumacetat krist. ($CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$) und 26 g Eisessig werden mit destilliertem Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt.

d) *Ammoniak.* konz. rein, 25%ig.

e) *Salzsäure.* chem. rein, 20%ig.

f) *Indicatorlösung.* 5 mg Dithizon in 1 Liter Chloroform p.a. gelöst.
g) *Chloroform.*
h) *Reinstes Blei.* 99,99%ig.
i) *Salpetersäure.* p.a. (D 1,2).
k) *Lackmuspapier* (rot oder blau).

2. Ausführung der Titrationen.

Vorbemerkung:

0,1—5 mg Pb werden mit 0,001 n Lösung nach 2b titriert
5 —50 mg „ „ „ 0,01 n „ „ 2a „
50 —500 mg „ „ „ 0,1 n „ „ 2a „

a) *Titration mit 0,1 n bzw. 0,01 n Lösung.* Die saure Bleilösung wird in einem 500 ml-Weithals-Titrierkolben zunächst mit 10 ml Weinsäurelösung versetzt und auf ein Volumen von etwa 100 ml gebracht. Darauf gibt man ein Stückchen Lackmuspapier dazu und stellt mit Ammoniak und Salzsäure auf Farbumschlag nach rot. Man setzt sodann 10 ml Pufferlösung und 5 ml Indicatorlösung zu. Die sich beim Umschwenken sofort rötende Mischung wird mit der Carbatmaßlösung unter starkem Schwenken titriert.

Sobald sich die Lösung umzufärben beginnt, wird das Tempo der Titration in der Weise verlangsamt, daß man das Reagens tropfenweise zusetzt und jedesmal kräftig umschwenkt. Man hat zu berücksichtigen, daß der Umsatz unter Austausch zwischen den beiden Phasen Wasser und Chloroform vor sich geht und daher jeweils einige Sekunden Zeit benötigt. Verfährt man wie angegeben, so ist der Äquivalenzpunkt auf einen Tropfen genau zu fassen. Gelegentlich wird bei einem Tropfen vorher eine violette Mischfarbe beobachtet. Man titriert auf rein Grün.

b) *Titration mit 0,001 n Lösung.* Die Arbeitsweise unterscheidet sich von der vorstehenden dadurch, daß man nicht im Titrierkolben, sondern in einem 250 ml-Scheidetrichter mit Stopfen arbeitet. Die Lösung wird, wie unter 2a beschrieben, vorbehandelt: Man setzt Weinsäurelösung zu, verdünnt auf etwa 100 ml, neutralisiert mit Ammoniak und Salzsäure auf den Umschlag von Lackmuspapier nach Rot und gibt 10 ml Pufferlösung zu. Die Indicatormenge wird auf 2 ml begrenzt. Außerdem werden 5 ml Chloroform p.a. zugesetzt. Nach kräftigem Schütteln erscheint die Lösung rot. Man titriert zunächst wie unter 2a unter gutem Umschwenken und beobachtet die Farbe der Mischung. Bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt, der sich durch vorübergehende Grünfärbung der Mischung bemerkbar macht, wird tropfenweise weitertitriert und nach jedem Tropfen unter Verschließen des Schütteltrichters kräftig durchgeschüttelt. Man beobachtet dabei die Farbe der sich schnell absetzenden Chloroformphase. Im Äquivalenzpunkt erscheint sie rein grün.

c) *Titerstellung der Maßlösungen.* Etwa 250 mg reines Blei werden genau eingewogen und in 25 ml Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Man kocht auf, um nitrose Gase zu entfernen, setzt zu ihrer restlosen Zerstörung noch etwa 1 g Harnstoff zur heißen Lösung hinzu, kühlt ab und verfährt bei der Einstellung von 0,1 n Carbatlösungen wie unter 2a beschrieben. Sollen 0,01 n Carbatlösungen kontrolliert werden, so füllt man eine in gleicher Weise gelöste Einwaage im Meßkolben auf 250 ml auf und wendet zur Titration 25 ml davon an. Für die Kontrolle von etwa 0,001 n Carbatlösungen wird die Einwaagelösung — wieder etwa 250 mg Pb — auf 1000 ml aufgefüllt. Daraus entnimmt man 10 ml und titriert nach Vorschrift 2b. Durch Division $\frac{\text{mg Pb gegeben}}{\text{ml Verbrauch}}$ erhält man den Titer der Lösung, F = mg Pb/ml.

Zusammenfassung

Die quantitative Fällung des Bleis mit Diäthyldithiocarbaminat wird zu einer einfachen Titration dieses Metalls ausgenutzt, wobei Dithizon als Indicator dient. Auf die Störungen durch Metalle, die teils mit dem Carbat, teils mit dem Dithizon reagieren, wird näher eingegangen.

Literatur

[1] Bode, H.: diese Z. **142**, 414 (1954). — [2] Wickbold, R.: diese Z. **152**, 259 (1956). — [3] Wickbold, R.: diese Z. **152**, 262 (1956).

Dr. R. Wickbold, Chemische Werke Hüls AG., Marl (Kreis Recklinghausen)

Chemistry Department, Andhra University, Waltair (India)

Induced Reactions in Dichrometry

With Hydroquinone as Inductor

By

G. Gopala Rao and T. P. Sastri

(Eingegangen am 27. März 1956)

Numerous investigators appear to have noticed the interference of organic substances in the titration of ferrous iron by potassium dichromate. Howie[8] (1875), Hoyles[9] (1884) and Couli[2] (1891) found that the presence of sucrose increases the amount of potassium dichromate required in the titration of a given amount of ferrous ammonium sulfate using potassium ferricyanide as external indicator. Crew[3] (1907) while confirming these results stated that liquid glucose also interferes, although to a less extent. These investigations do not seem to have attracted sufficient attention, for we find that the British Pharmacopœia of 1914 and 1932 prescribed the dichromate method for the assay of ferrous iron in saccharated iron carbonate. The 1914 British Pharmacopœia recommended the use of potassium ferricyanide as external indicator, whereas the 1932 British Pharmacopœia recommended the use of diphenylamine as internal indicator. Knop[10] made the surprising statement: "Organic substances which are more readily oxidised by permanganate than by dichromate do not interfere in the titration with the latter." Bennett and Campbell[1] (1933) recognised the errors caused by the B. P. method. Hartley and Linnell[7] (1934) also stated that the official dichromate method for the estimation of ferrous iron in saccharated iron carbonate yielded results about 7% too high. Dyer and Forbes[4], Kruntz and Vidal[12] and Morton and Harrod[13] also obtained erroneous results for the assay of

saccharated iron carbonate and analogous preparations by the official dichromate method.

Gopala Rao and Vishwanadham[6] explained the interference of organic substances as being due to an induced reaction; the oxidation of iron(II) by dichromate induces the reaction between the organic substance and the dichromate. Gopala Rao and Ramanjaneyulu[5] have reported the interference of hydroxy-carboxylic acids and alcohols in the titration of iron(II) by potassium dichromate. The iron(II) salt is the inductor, the organic substance is the acceptor and the potassium dichromate is the actor.

No one seems to have so far investigated the interference of induced reactions in dichrometry with inductors other than iron(II) salt. In the present investigation we have studied the interference of oxalic acid, citric acid, lactic acid, tartaric acid, malic acid, glycerol, and glucose in the estimation of hydroquinone by potassium dichromate.

Experimental

Materials employed. Hydroquinone — The hydroquinone used in this investigation is a sample of extra-pure grade supplied by E. Merck. A 0.05 M solution of the substance is prepared with enough sulphuric acid to keep its concentration at about 2 N and preserved in an amber colored bottle. Under these conditions it is observed that the solution is fairly stable for over two to three weeks.

Dichromate Solution — A standard solution (about N/20) of potassium dichromate is prepared from the sample of the analytical reagent grade supplied by the British Drug House Ltd.

The strength of the hydroquinone solution is determined by volumetric titration with a standard solution of potassium dichromate adopting the procedure recommended by Kolthoff[11]. According to him the end-point in the titration can be determined by using diphenyl benzidine as an internal indicator, if the titration is carried out at 50° C rapidly in the beginning, but slowly towards the end-point waiting for 10 seconds after each addition of the oxidant. We have now investigated the use of N-phenyl anthranilic acid in the place of diphenyl benzidine in this titration and our results show that this indicator also is quite satisfactory.

The following procedure is recommended for use with N-phenyl anthranilic acid; — To 10 ml of hydroquinone solution are added 15 ml of 10 N sulphuric acid and 0.1 ml of 0.1% N-phenyl anthranilic acid. The solution is heated to 50° C and titrated with potassium dichromate solution rapidly at the beginning and slowly at the end, allowing some time (5 to 10 seconds) after each addition of the dichromate.

In this investigation, we are reporting the interference of oxalic acid, citric acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glycerol and glucose during the titration of hydroquinone and dichromate. Blank experiments conducted by the authors have shown that, under the experimental conditions prescribed here, any one of these substances reacts very slowly with potassium dichromate. The addition of the first drop of the potassium dichromate solution to the acidified aqueous solution of the organic substance at 50° C. gives the characteristic color of the indicator immediately, so that we can conclude that the reaction between the potassium dichromate

and the substance is slow. But, when hydroquinone is also present in the mixture, the volume of dichromate consumed is more than what would correspond to the amount of hydroquinone alone. This shows that both the hydroquinone and the added substance react with the potassium dichromate. The reaction between the hydroquinone and potassium dichromate induces the reaction between the dichromate and the difficultly oxidisable substance.

Induced Oxidation of Oxalic Acid. In Table 1 are recorded the results of experiments carried out to study the variation of the value of the induction factor with variation in the concentration of oxalic acid. The induction factor F is taken to be the ratio of the number of molecules of dichromate consumed by oxalic acid to the number of molecules of dichromate that have reacted with the hydroquinone.

Table 1

Amount of hydroquinone taken millimols	Amount of oxalate added millimols	Volume of dichromate soln. consumed millilitres	Induction factor F
0.1997	nil	7.75	—
0.1997	1.26	11.40	0.471
0.1997	2.52	11.70	0.510
0.1997	3.78	12.20	0.574
0.1997	5.04	13.05	0.684
0.1997	6.30	13.05	0.684

The results in Table 1 show that oxalic acid interferes by chemical induction and that the induction factor increases with increasing concentration of the acceptor. It may also be noted here that the presence of oxalic acid markedly catalyses the indicator-color change.

In Table 2 are given the results obtained with malic acid as the acceptor.

Table 2

Amount of hydroquinone taken millimols	Amount of malic acid added millimols	Volume of dichromate soln. consumed millilitres	Induction factor F
0.1997	nil	7.75	—
0.1997	0.505	8.10	0.045
0.1997	1.010	8.30	0.071
0.1997	1.515	8.60	0.101
0.1997	2.020	8.90	0.148
0.1997	2.525	9.10	0.174

Induced Oxidation of Lactic Acid. It was found that lactic acid interferes with the production of the characteristic indicator-color change in the titration with potassium dichromate. But the authors have noticed that

during the titration the solution assumes a characteristic yellow color as the end-point is approached. At this stage 0.5 ml. more of the indicator is added and the titration continued till the color change is obtained. The results are recorded in Table 3.

Table 3

Amount of hydroquinone taken millimols	Amount of lactic acid added millimols	Volume of dichromate soln. consumed millilitres	Induction factor *F*
0.2138	nil	7.8	—
0.2138	1.02	9.2	0.178
0.2138	2.04	10.3	0.321
0.2138	3.06	10.5	0.346
0.2138	4.08	10.6	0.359
0.2138	5.10	11.5	0.474

Induced Oxidation of Citric Acid. In experiments with citric acid it has been found that the color change of the indicator is very much accelerated by citric acid. The results obtained are recorded in Table 4.

Table 4

Amount of hydroquinone taken millimols	Amount of citric acid added millimols	Volume of dichromate soln. consumed millilitres	Induction factor *F*
0.2030	nil	7.45	—
0.2030	0.775	8.20	0.100
0.2030	1.550	8.80	0.187
0.2030	2.325	8.90	0.191
0.2030	3.100	9.40	0.262
0.2030	3.875	9.70	0.302

Induced Oxidation of Tartaric Acid. We have observed that the color change of the indicator does not appear in the presence of tartaric acid, although a large excess of dichromate is added. On account of this interference of tartaric acid with the indicator-color change, the induced oxidation of tartaric acid by potassium dichromate with hydroquinone as inductor could not be studied. However, titrations carried out with the use of an external indicator show that tartaric acid also suffers induced oxidation.

Induced Oxidation of Glycerol. It has been noticed by us that glycerol also has a slight inhibiting action on the color change of the indicator, but this could be overcome as in the case of lactic acid. The indicator is added in two instalments; 0.5 ml. of 0.1% indicator is added at the beginning of the titration and during the titration, another 0.5 ml. of

the indicator solution is added when the solution assumes a yellow color. The titration is then continued till the blue-violet color of the diphenyl benzidine is obtained. The results obtained by this procedure are recorded in Table 5.

Table 5

Amount of hydroquinone taken millimols	Amount of glycerol added millimols	Volume of dichromate soln. consumed millilitres	Induction factor F
0.2030	nil	7.45	—
0.2030	1.176	10.05	0.349
0.2030	2.352	10.80	0.450
0.2030	3.528	11.60	0.557
0.2030	4.704	11.90	0.597
0.2030	5.808	12.10	0.624

Induced Oxidation of Glucose. The results on this subject are given in Table 6.

Table 6

Amount of hydroquinone taken millimols	Amount of glucose added millimols	Volume of dichromate soln. consumed millilitres	Induction Factor F
0.1997	nil	7.75	—
0.1997	1.03	8.90	0.148
0.1997	2.06	9.85	0.271
0.1997	3.09	10.30	0.329
0.1997	4.12	11.00	0.419
0.1997	5.15	11.70	0.509

An examination of the results in the Tables 1—6 shows, that oxalic acid is the best acceptor; and that the other substances can be arranged in the order glycerol > lactic acid > glucose > citric acid > malic acid. The induction factors obtained with glycerol and lactic acid, are very high but we cannot be quite certain about the values unless corroborated by a different analytical method, because glycerol and lactic acid somewhat interfere with the production of the color change of the indicator.

Summary

1. The interference of induced reactions in dichrometry have been investigated with hydroquinone as inductor. Oxalic acid, glycerol, lactic acid, citric acid and malic acid interfere in the order of decreasing activity.

2. The induction factor, in each case, increases with increase in concentration of the acceptor.

3. Tartaric acid has been found to interfere with the production of the color change of the diphenyl benzidine indicator.

References

[1] Bennett, C. T., and N. R. Campbell: Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **6**, 436 (1933). — [2] Couli: Pharmac. J. **51**, 1, 805 (1891). — [3] Crewe: Yearbook Pharm. **1907**, 458. — [4] Dyer, and Forbes: Yearbook Pharm. **1926**, 416. — [5] Gopala Rao, G., and J. V. S. Ramanjaneyulu: Current Sci. **18**, 72 (1949). — [6] Gopala Rao, G., and C. R. Viswanadham: Current Sci. **12**, 327 (1943); **13**, 180 (1944). — [7] Hartley, F., and W. H. Linnell: Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **7**, 549 (1934). — [8] Howie: Pharmac. J. **6**, 482 (1875). — [9] Hoyles: Pharmac. J. **15**, 1058 (1884). — [10] Knop, J.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 263 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **69**, 132 (1926). — [11] Kolthoff, I. M.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **45**, 745 (1926). — [12] Kruntz, and Vidal: J. Amer. pharmac. Assoc. **14**, 882 (1925). — [13] Morton, C., and D. C. Harrod: Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **9**, 480 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **118**, 301 (1939/40).

Prof. G. Gopala Rao, Dr. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Wasserstoffperoxyd. K. Damaschke und D. Winkelmann[1] beschreiben eine von letzterem angegebene[2] kontinuierliche Wasserstoffperoxyd-Meßmethode und wenden sie zur Untersuchung des Zerfalls von Wasserstoffperoxyd durch Katalase an. Das Verfahren beruht auf der anodischen Oxydation des Wasserstoffperoxydes, bei der ein seiner Konzentration proportionaler Diffusionsstrom beobachtet werden kann, wenn Elektrodenoberfläche, Temperatur und Rührgeschwindigkeit konstant sind und wenn das Potential der Anode in Volt auf $E = 1{,}17 - 0{,}06\ p_H$ (bei 25° C und gegen die Normalwasserstoffelektrode) gehalten wird. Zur Analyse wird gegen eine gesättigte Hg_2SO_4-Elektrode als Kathode geschaltet, da sie den zur Aufrechterhaltung des Anodenpotentials erforderlichen Stromfluß von 100 μAmp. (in 10^{-5} bis 10^{-2} m H_2O_2-Lösungen und bei p_H-Werten $> 8{,}2$) ohne Polarisierung verträgt. Sie wird, durch ein Diaphragma getrennt, in gesättigter Natriumsulfatlösung gehalten. Die Methode schließt sich im übrigen der Anordnung von F. Tödt[3] zur Sauerstoffbestimmung völlig an. Als Beispiel der Anwendung der Methode wird der H_2O_2-Zerfall durch Leberkatalase gemessen, als eine Reaktion erster Ordnung festgestellt, deren p_H-Abhängigkeit einer Glockenkurve mit dem Maximum bei p_H 7,5 folgt (für $C_{H_2O_2} = 8 \cdot 10^{-4}$ m). K. Cruse

Kupfer. *Die maßanalytische Mikrobestimmung des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure* ist nach P. Wehber[4] bei Gegenwart von Ammoniumrhodanid gegen Variaminblau B-Base möglich. Auch die umgekehrte Titration gelingt. — *Ausführung.* Die schwachsaure $CuCl_2$-Lösung von 15° C puffert man mit 10%iger

[1] Z. Naturforsch. **11** b, 85—89 (1956). Bundesanst. für mech. und chem. Materialprüf., Berlin-Dahlem.

[2] Winkelmann, D.: Dissert., Freie Univ. Berlin 1955.

[3] Angew. Chem. **67**, 266 (1955); vgl. diese Z. **149**, 392 (1956).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 927—933. Metallhütte Mark A. G., Hamburg-Wilhelmsburg.

Natriumacetatlösung auf p_H 5,5 (p_H-Papier), gibt 1 Tropfen einer 1%igen Lösung von Variaminblau B-Base (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin) in 0,1 n Salzsäure und 1 g NH_4SCN hinzu und titriert *sofort* mit einer 0,01 m Lösung von Komplexon. Der Redoxindicator schlägt beim Äquivalenzpunkt von Violett nach Hellblaugrünlich um. — Bei der umgekehrten Titration wird bei 20—30° C mit einer 0,01 m $CuCl_2$-Lösung bis zum Umschlag nach Violett titriert. Als Indicatorkorrektur sind 0,027 ml 0,01 n $CuCl_2$-Lösung abzuziehen. G. Denk

Nach H. Gotô und Sh. Ikeda[1] kann die Bestimmung von Mikromengen Kupfer auf die Katalyse der Luftoxydation der Ascorbinsäure durch die Kupfer-Ionen gegründet werden. Man versetzt eine Lösung von l-Ascorbinsäure bei kontrollierter Temperatur mit der Kupferlösung und bestimmt nach einer gewissen Zeit den unverändert gebliebenen Rest der Ascorbinsäure colorimetrisch mit Folins Reagens bei p_H 3. Der optimale p_H-Bereich für die katalytische Reaktion liegt bei 5,5—8,0. Es können 0 bis etwa 20 μg Cu erfaßt werden. Je 0,1 mg Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, ferner je 10 mg Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- beeinflussen die Bestimmung nicht. Fe^{3+} und Mn^{2+} stören. — *Ausführung.* Man versetzt $^1/_{15}$ m Na_2HPO_4-KH_2PO_4-Pufferlösung (p_H 5,5—8) mit 1 ml einer Lösung von 0,02 g l-Ascorbinsäure in 100 ml 1%iger Metaphosphorsäurelösung (entsprechend 200 μg Ascorbinsäure) und der Kupferlösung und verdünnt auf 15 ml. Alle Lösungen werden von vornherein auf definierte Temperaturen (35, 40 oder 50° C) eingestellt. Nach einer bestimmten Zeit (5 oder 10 min) bringt man auf p_H 3, fügt 1 ml Folin-Reagens (19,8 g $Na_2WO_4 \cdot 12\,H_2O$ + 6,5 ml 85%ige Phosphorsäure in 100 ml) zu, beläßt noch 10 min bei der erhöhten Temperatur, ergänzt auf 20 ml und mißt die Farbe nach dem Abkühlen. Nach Abziehen des gemessenen Wertes von der mit frischer Ascorbinsäurelösung erhaltenen Farbintensität ergibt sich der dem Kupfer entsprechende Verbrauch an Ascorbinsäure. Die Auswertung erfolgt anhand von Eichkurven. H. Kurtenacker

Eine von Sh. Sakuraba[2] mitgeteilte Methode zur *Mikrobestimmung von Kupfer und Kobalt* (in Mengen von 0,1—1 μg) beruht auf deren Tüpfelnachweis mit Ammoniumquecksilberthiocyanat und Zinksulfat. Die auf dem Papier ausgefällten Tetrathiocyanatomercurate von Kobalt und Kupfer bilden beim Befeuchten des Papiers mit Zinksulfatlösung blau- bzw. violettgefärbte Mischkristalle von der Form (Co, Zn) $[Hg(SCN)_4]$ bzw. (Cu, Zn) $[Hg(SCN)_4]$, deren Farbintensität von der Kobalt- bzw. Kupferkonzentration abhängt und sich spektralphotometrisch auswerten läßt, und zwar sowohl durch Remissions- als auch durch Transmissionsmessung. Letztere ist zwar empfindlicher als die Remissionsmessung, aber auch anfälliger gegen Störungen durch Ungleichförmigkeiten des Papieres. Für Remissionsmessungen ist bei Berücksichtigung der Blindwertremission das Kubelka-Munksche Gesetz für Konzentrationen von 0,1—1 μg/0,02 ml erfüllt:

$$k \cdot c = [(100 - R_\infty)^2/2\,R_\infty]_{\text{gesamt}} - [(100 - R_\infty)^2/2\,R_\infty]_{\text{Blindw.}}$$

Darin ist R_∞ das monochromatische Remissionsvermögen einer unendlich dicken Schicht. Für solche Schichten gilt nach R. Kubelka und F. Munk[3]: $(100 - R_\infty)^2/2\,R_\infty = K/S$ (K = Absorptionskoeffizient, S = Streukoeffizient). — Trägt man nach dem Beerschen Gesetz $\log I_B/I$ gegen die Substanzmenge auf (I_B = Remission der Blindprobe), so erhält man gekrümmte Eichkurven. Kupfer wird bei 540 mμ, Kobalt bei 605 mμ photometriert. Der Verf. gibt für beide Elemente Bestimmungsfehler von etwa 2—6% an. H. Specker

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **7**, 301—305 (1956). Res. Inst. f. Iron, Steel and other Metals.

[2] Jap. Analyst **4**, 496—499 (1955) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Shizuoka Univ. (Japan).

[3] Z. techn. Physik **12**, 593 (1931).

R. S. Young[1] teilt mit, daß im Gegensatz zu Literaturangaben *Kupfer von Nickel und Kobalt quantitativ getrennt* werden kann, indem man die 10% Schwefelsäure enthaltende Lösung mit Aluminium längere Zeit kocht und das gefällte Kupfer gründlich wäscht. Von 150 mg Cu werden unter diesen Umständen nur 0,12 mg Ni und 0,05 mg Co zurückgehalten, die die jodometrische oder elektrolytische Kupferbestimmung nicht stören. K. Brodersen

Ein neuer Tüpfelnachweis für Silber, der von B. Sen und Ph. W. West[2] vorgeschlagen wird, beruht darauf, daß aus einer im Gleichgewicht befindlichen Mischung von Kaliumtetracyanonickelat und Dimethylglyoxim Nickel-Ionen in Freiheit gesetzt werden, die den bekannten roten Niederschlag bilden. — *Ausführung.* 0,5 g Nickeldimethylglyoximat werden in 100 ml 0,4%iger Kaliumcyanidlösung suspendiert. Man schüttelt, läßt 24 Std stehen, filtriert und bewahrt die Lösung in Pyrexflaschen im Dunkeln auf. Whatman Nr. 1-Filterpapier wird in die Lösung getaucht, rasch unter einer Ultrarotlampe getrocknet und verschlossen aufbewahrt. Das Reagenspapier ist fast weiß und hält sich 3—4 Wochen. Man setzt 1 Tr. der auf Silber zu prüfenden Probelösung auf das Reagenspapier. Bei Anwesenheit von Silber bildet sich entweder sofort oder (falls die Probelösung sauer war) nach Zusatz von 1 Tr. gesättigter Ammoniumacetatlösung ein deutlicher roter Fleck. Ni^{II} stört, da es ebenfalls das Gleichgewicht verschiebt. Au^{III} gibt einen rötlichbraunen Ring. Folgende Ionen geben keinen positiven Test: Li, Na, K, Tl^{I}, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu^{II}, Cd, Zn, Hg^{II}, Co, Bi, Sb^{III}, Ce^{III}, Ce^{IV}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Th, Ru^{III}, Ir^{IV}, Pt^{IV}, Pd^{II}, U^{VI}, Pb^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,5 μg Ag, die Grenzkonzentration 1:100000. Silber ist z. B. im Filtrat von Silberchlorid noch deutlich mit dieser Methode nachweisbar. Barbara Grüttner

Gold. *Zum Nachweis von Gold(III)-spuren* eignet sich nach Ph. W. West und T. C. McCoy[3] die Farbreaktion mit 1-Naphthylamin in der n-butylalkoholischen Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 1 μg Au. Der Test wird nur gestört durch Quecksilber(I) und Dichromat. Die Anwesenheit von Cyanid setzt die Empfindlichkeit der Reaktion herab. — *Ausführung.* Man sättigt 1 oder mehrere Tropfen der Untersuchungslösung mit Kaliumchlorid, säuert wenn nötig mit Salzsäure auf p_H 2—6 an, extrahiert mit 1—2 ml n-Butylalkohol, gibt 1 Tropfen des alkoholischen Extraktes auf eine Tüpfelplatte (weiß), fügt 1 Tropfen einer 1%igen 1-Naphthylaminlösung in n-Butylalkohol zu und erhält nach 2—3 min bei Anwesenheit von Gold(III) eine Violettfärbung.

B. J. MacNulty und L. D. Woollard[4] verwenden *zur Bestimmung von 0—30 μg Gold (III) die Extraktionsmethode mit Rhodamin B und Isopropyläther*, die sich auch für die Bestimmung von Antimon eignet[5]. Im Gegensatz zur Antimonbestimmung erhält man bei Extraktion mit Benzol keine befriedigende Ergebnisse. Wesentlich ist, daß bei der Goldextraktion die Konzentration an Salzsäure und an Chlorid-Ion genau definiert und nicht zu hoch sein darf. Störende Metalle (Sb, Tl, Pt, V) werden mit MnO_2 ausgefällt, Au selbst kann in bekannter Weise durch Mitfällung an Tellur angereichert werden. — *Ausführung.* Man stellt zunächst konstant

[1] Chemist-Analyst **44**, 98—99 (1955). Intern. Nickel Co. of Canada, Ltd., New York (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 979—982. State Univ., Baton Rouge La. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1820—1821 (1955). State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 154—158 (1955). Min. Supply, Kidbrooke, London (England).

[5] MacNulty, B. J., and L. D. Woollard: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 64 (1955); vgl. diese Z. **150**, 288 (1956).

siedende Salzsäure her, indem man 250 ml konz. Salzsäure mit 250 ml Wasser mischt, anschließend destilliert, die ersten 50 ml des Destillates verwirft und die nächsten 400 ml sammelt. In einem 100 ml-Becherglas mischt man 2,5 ml dieser konstant siedenden Salzsäure mit 5 ml gesättigter (30%iger) Ammoniumchloridlösung, fügt einen aliquoten Teil der Probe, welcher 0—30 μg Gold enthält, zu, verdünnt mit Wasser auf 15 ml, gibt 5 ml 0,04%ige Rhodamin B-Lösung zu und extrahiert in einem 75 ml-Scheidetrichter mit 10 ml Isopropyläther. Man schüttelt 100mal, entfernt die wäßrige Phase und colorimetriert die organische Phase gegen reinen Isopropyläther unter Verwendung von Ilford-Filter 605. Den Goldgehalt entnimmt man einer unter den gleichen Bedingungen hergestellten Eichkurve.

K. Brodersen

Magnesium. Über ein *gravimetrisch-volumetrisches* (halbmikrometrisches) *Bestimmungsverfahren für Magnesium mit β-Oxy-α-naphthaldehyd* berichten S. I. Gusev, V. I. Kumov und A. M. Stroganova[1]. Zur magnesiumhaltigen (1 mg Mg/ml) Prüflösung werden etwa 0,2 g NH_4Cl, ein gleiches Volumen Alkohol und 0,5 ml konz. NH_3-Lösung zugegeben. Man erhitzt auf 60° C und tröpfelt 2%ige alkoholische Lösung von β-Oxynaphthaldehyd hinzu (2 ml je Milligramm Mg). Es scheidet sich (u. U. nach Reiben mit einem Glasstab) ein hellgelber Niederschlag, $C_{22}H_{14}O_4Mg$ aus. Er ist in Äther unlöslich, in Alkohol nur bis 0,01%, in Wasser bei 15° C nur zu 0,006% löslich, in verdünnten Säuren jedoch völlig löslich [in verdünntem Alkali fällt $Mg(OH)_2$ aus]. Man filtriert den Niederschlag nach 30—35 min ab (Glasfilter Nr. 2 oder 3), wäscht mit derselben Lösung (oder 50%igem Alkohol) nach und trocknet bis Gewichtskonstanz bei 125—130° C. (Die Verbindung ist bis 220° C unzersetzlich, bei höherem Erhitzen erfolgt Verkohlung.) Der Umrechnungskoeffizient auf Mg beträgt 0,06633. — Zur maßanalytischen Bestimmung löst man den Niederschlag (im Tiegel) in 40 ml Alkohol und 20 ml 0,1 n Salzsäure und titriert den Überschuß an HCl mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot zurück. — Vor der Fällung des Magnesiums werden Fe und Al wie üblich als Hydroxyde, Ca als Oxalat abgeschieden. Beleganalysen weisen die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Verfahrens nach. — Zur Darstellung des β-Oxy-α-naphthaldehyds werden 30 g NaOH in 60 ml Wasser + 45 ml Alkohol mit 14,4 g β-Naphthol und 10 ml Chloroform bei 65° C erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird mit Äther extrahiert.

A. v. Wilpert

Zink-, Cadmium- und Quecksilberjodid können nach G. W. Watt und P. S. Gentile[2] in flüssigem Ammoniak mit Kaliumlösung in flüssigem Ammoniak in der von G. W. Watt und J. B. Otto, jr.[3] angegebenen Anordnung potentiometriert werden, sofern dafür gesorgt ist, daß die Absolutkonzentration der Lösungen in engen Grenzen gehalten wird. Die Jodide werden direkt zum Metall reduziert. Bei großem Mengenverhältnis von Kalium zum Salz wird allerdings der Äquivalenzpunkt infolge Bildung intermetallischer Phasen, deren Zusammensetzung von diesem Konzentrationsverhältnis abhängt, deutlich verschoben. K. Cruse

Zur Abtrennung des Zinks von Eisen und Nickel verwenden J. Lowen und A. L. Carney[4] einen *Ionenaustauscher* (Amberlite IRA-400 oder Dowex-1, ein quartäres Amin)[5]. Man gibt das Lösungsgemisch (1—2 ml) in konz. Salzsäure (12 n) auf eine

---

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 349—354 (1955) [Russisch]. Mediz. Inst., Molotow.

[2] J. Amer. chem. Soc. **77**, 5462—5465 (1955). Univ. of Texas (USA).

[3] J. electrochem. Soc. **98**, 1 (1951).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1965 (1955). Inst. of Technol., Lexington, Mass. (USA).

[5] Miller, C. C., and J. A. Hunter: Analyst **79**, 483 (1954); vgl. diese Z. **147**, 77 (1955).

Austauschersäule vom Durchmesser 1—2 cm und der Höhe 30 cm. Die Säule ist vorher mit 12 n Salzsäure in die Chloridform übergeführt worden. Man wäscht mit 25—50 ml 12 n Salzsäure alles Nickel aus der Säule, während Eisen und Zink festgehalten werden. Mit 100 ml 0,5 n Salzsäure wird anschließend das Eisen entfernt und mit 150—200 ml 0,005 n Salzsäure alles Zink aus der Säule gewaschen. Die Fließgeschwindigkeit soll 0,5—1,0 ml/min betragen. Die Eisen- und Nickelbestimmung geschieht nach den üblichen Methoden, die Zinkbestimmung wird nach der Methode mit *Chinaldinsäure*[1] ausgeführt. Man setzt zur Maskierung von Eisenspuren 7—8 g Seignettesalz, außerdem 3—4 g NH_4Cl auf 200 ml Lösung zu. Die Lösung, die nicht mehr als 0,1 g Zn enthalten soll, wird mit Ammoniak auf p_H 7 neutralisiert, zum Sieden erhitzt und unter starkem Rühren mit 15 ml heißer 3%iger Chinaldinsäurelösung gefällt. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Filtertiegel, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet und wägt als $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$ mit einem Zinkgehalt von 15,29%. — Diese Analysenmethode hat sich bei der Untersuchung von Ferriten bewährt. K. Brodersen

Quecksilber. *Um Quecksilber(I)- und -(II)-salze durch Tüpfelreaktion mit Dithizon* nachzuweisen, extrahieren Ph. W. West und McGee A. Duff[2] zunächst das Metall aus trichloressigsaurer Lösung mit n-Butylacetat. 1 μg Hg kann in 1 ml der organischen Phase noch erfaßt werden. Gold(III), Halogenide, Cyanid, Rhodanid und Sulfid stören, andere Kationen können mit Oxalat maskiert werden. — *Ausführung.* Man mischt 1 Tropfen der Probelösung mit 10 Tropfen 3 m Trichloressigsäure, 3 Tropfen 10%iger Oxalsäurelösung und 1 ml n-Butylacetat, trennt nach dem Absitzen, bringt die organische Schicht auf eine Tüpfelplatte und fügt 2—3 Tropfen einer 0,002%igen Lösung von Dithizon in Chloroform hinzu. Bei Anwesenheit von Quecksilber färbt sich die Lösung orange. G. Denk

Eine ascorbinometrische Methode zur Bestimmung von Quecksilber(II)-Ionen beschreiben L. Erdey und I. Buzás[3] in Anlehnung an das entsprechende Silberbestimmungsverfahren[4]. Ascorbinsäure reduziert in chloridfreier, schwach salpetersaurer Quecksilber(II)-nitratlösung die Quecksilber(II)-Ionen erst zu Quecksilber(I)-Ionen, dann zu metallischem Quecksilber. Bis zur ersten Stufe wird genau die Hälfte der Gesamtmenge Maßlösung verbraucht, die bis zum Endpunkt erforderlich ist, der durch die bleibende Entfärbung der durch Variaminblau blaugefärbten Lösung angezeigt wird. Vorübergehend wird die Lösung auch beim Erreichen der ersten Stufe farblos. — *Ausführung.* Die chloridfreie, 50—500 mg Quecksilber(II)-Ionen enthaltende Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert, mit 30 ml 0,1 n Salpetersäure angesäuert, auf etwa 100 ml verdünnt, mit 0,1 ml 1%iger Variaminblaulösung versetzt, auf 60° C erwärmt und mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. Gegen Ende der Titration soll 1 ml 20%ige Natriumacetatlösung zugesetzt werden, um die gebildete freie Säure zu binden. Liegt eine Quecksilber(II)-chloridlösung vor, so wird diese mit 2—3 g Kaliumnitrat und 0,5—1 g Ascorbinsäure auf dem Wasserbade 10—15 min erwärmt, wobei sich metallisches Quecksilber ausscheidet. Dieses wird auf Filtrierpapier gesammelt und in Salpetersäure gelöst, in der Lösung wird mit $KMnO_4$-Lösung die salpetrige Säure oxydiert, mit Wasserstoffperoxyd das überschüssige Permanganat zerstört und die Quecksilberbestimmung in angegebener Weise ausgeführt. Die Methode gestattet die Bestimmung auch im 0,01 n Maß-

[1] Vgl. diese Z. **122**, 232 (1941).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 987—991. State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **8**, 263—270 (1955). Techn. Univ., Budapest.

[4] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **4**, 195 (1954); vgl. diese Z. **147**, 70 (1955).

stab sowie auch die Bestimmung von Quecksilber(I)- neben Quecksilber(II)-Ionen. Man wendet dazu die obige Bestimmungsmethode einmal direkt, das andere Mal nach Oxydation von Hg^{I} zu Hg^{II} mit Permanganat an. Silber-, Wismut-, Chrom-, Nickel-, Kupfer-, Vanadyl-, Halogen-, Tartrat-, Citrat-, Oxalat- und Formiat-Ionen stören. Eisen(III)-Ionen können mit NaF maskiert werden. Der relative Fehler des Verfahrens beträgt $\pm 0{,}020\%$. J. Plank

Nach S. M. A. Azim und A. Rehman[1] kann man *Quecksilber(I)-chlorid, Antimon-(III)-chlorid, Arsen(III)-oxyd und Zinn(II)-chlorid potentiometrisch mit Kaliumjodat* unter Verwendung des Elektrodenpaares Platin-Kalomel titrieren. Man arbeitet bei 15° C in 3—5 n salzsaurer Lösung, wobei Jodat zu JCl reduziert wird. Die Genauigkeiten liegen bei $\pm$ 0,5% und besser. K. Brodersen

Aluminium. Z. Holzbecher[2] beschreibt in Zusammenhang mit seinen früheren Untersuchungen[3] über den *Aluminiumnachweis mit Salicyliden-o-aminophenol* (I) weitere Versuche, bei welchen die Fluorescenz- und Absorptionsspektren von I und verwandter Verbindungen aufgenommen wurden, um Rückschlüsse auf die Konstitution der Aluminiumverbindung mit I ziehen zu können. Es ergibt sich, daß I und zwei verwandte Verbindungen (Salicyliden-o-anisidin und Salicylidenanilin) Absorptionsmaxima in saurer Lösung bei 450 mμ besitzen; die Maxima der Al-Verbindungen liegen bei 420—445 mμ. Die Fluorescenzspektren der Al-Verbindungen haben ihre Maxima im Bereich der Wellenlängen 490—450 mμ, die Al-Verbindung von I zeigt die intensivste Fluorescenz. Aus der p_H-Abhängigkeit der Fluorescenz wird geschlossen, daß die saure Dissoziationskonstante der Reagentien bei 10^{-8} liegt. In der Aluminiumverbindung ist 1 Al-Atom mit 2 Molen I verbunden. Zur Erklärung der starken Fluorescenz der Verbindung wird innerkomplexe Bindung, symmetrische Anordnung der I-Mole um das Zentralatom und Existenz zweier tautomerer Formen angenommen. A. Kurtenacker

J. Kashima und M. Mutaguchi[4] nutzen die Beeinflussung der Calciumintensität durch Aluminium, die bekanntlich vom Aluminiumgehalt abhängig ist, zur *flammenphotometrischen Aluminiumbestimmung* aus. Zu den auf Aluminium zu untersuchenden Proben wird ein definierter Calciumgehalt zugegeben und die Intensität der Calciumlinie 422,7 mμ bei 0,2 mm Spaltbreite mit dem Beckman DU-Spektralphotometer gemessen. Der Brenner wird mit einem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch betrieben. Als Anwendungsbeispiel für die Methode wird eine *Aluminiumbestimmung in einer Zinklegierung* angegeben, wobei die gefundenen Werte gut mit chemisch ermittelten übereinstimmen. F. Rosendahl

Die komplexometrische Titration von Aluminium-Ion führen W. Johannsen, E. Bobowski und P. Wehber[5] aus, indem sie die Aluminiumsalzlösung mit einem Überschuß an Komplexonlösung versetzen und den unverbrauchten Komplexonrest bei p_H 5,5 mit Zinksalzlösung unter Verwendung des Indicatorsystems Variaminblau B-Base-Kupfersalz-Ammoniumrhodanid zurücktitrieren[6]. Die Analysenfehler betragen 0,0—0,2 mg Al bei Anwendung von 13—54 mg.

---

[1] J. Indian chem. Soc. **32**, 708—710 (1955). Govt. Coll. Lahore und Medic. Coll. Lahore (W.-Pakistan).

[2] Chem. Listy **49**, 1030—1033 (1955) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1292—1296 [Deutsch]. Chemisch-technol. Hochschule Prag.

[3] Holzbecher, Z.: Chem. Listy **47**, 680 (1953); vgl. diese Z. **142**, 380 (1954).

[4] Jap. Analyst **4**, 420—423 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). The Castings Res. Lab., Waseda Univ. (Japan).

[5] Metall **10**, 211—212 (1956). Metallhütte Mark A. G., Hamburg-Wilhelmsburg.

[6] Wehber, P.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 927; vgl. diese Z. **152**, 275 (1956).

— *Ausführung. In reinen Aluminiumsalzlösungen.* Man versetzt die Lösung bei p_H 1—2 mit 0,05 m Äthylendiamintetraessigsäurelösung in etwa 30%igem Überschuß, puffert dann durch Zusatz von 5 g Natriumacetat auf etwa p_H 5,5, setzt 2 g Ammoniumrhodanid und etwa 20 mg Indicatormischung (Verreibung von 1g Variaminblau B-Base mit 100 g NaCl) zu und titriert mit 0,1 m $ZnCl_2$-Lösung, die 0,005 m $CuCl_2$ enthält, bis zum Farbumschlag nach Violett. (Die Maßlösung wird hergestellt durch Lösen von 8,1 g ZnO + 0,4 g CuO in möglichst wenig heißer konz. Salzsäure und Verdünnen mit Wasser auf 1 Liter.) — *Aluminiumbestimmung in Ferrotitan.* Man löst 1 g Probe in 50 ml Salzsäure (1 : 1), oxydiert mit 5 ml konz. Salpetersäure, kocht, verdünnt auf 200 ml, versetzt mit einem Überschuß an festem Natriumhydroxyd, kocht 3 min, füllt nach dem Erkalten im 500 ml-Meßkolben zur Marke auf und filtriert. 100 ml Filtrat werden mit Salzsäure (1 : 1) bis zum Farbumschlag von zugesetzter Thymolblaulösung über Gelb nach Rot ($p_H \sim 1$) versetzt. Nach Zugabe von nicht mehr als 5 Tropfen 1%iger Oxalsäurelösung bei etwa 40° C (zur Reduktion von manganiger Säure) fügt man 20 ml 0,05 m Komplexonlösung zu und verfährt weiter wie oben. Die üblichen Beimengungen von Ferrotitan (Si, Mn, Cu, C, S, P) stören nicht. Nach den mitgeteilten Analysen sind die Resultate bei Al-Gehalten von 4—9% auf wenige Hundertstel Prozent reproduzierbar. A. Kurtenacker

Ch. V. Banks und R. E. Edwards[1] beschreiben zwei Methoden für *die Trennung und quantitative Bestimmung von Thorium und Aluminium.* Die erste Methode eignet sich vor allem für Einzelbestimmungen und beruht auf der *Fällung des Thoriums als Oxalat aus homogener Lösung*[2]. Bei dem 2. Verfahren wird *Thorium als Nitrat mit Mesityloxyd ausgeschüttelt*[3], wobei sich Lithiumnitrat als Aussalzmittel sehr gut bewährt. In der von Thorium befreiten Lösung wird Aluminium als Oxinat bestimmt. — *Ausführung. 1. Methode.* Man versetzt etwa 125 ml der salz-, salpeter- oder überchlorsauren Lösung, die 50—200 mg Thorium enthält, unter Rühren tropfenweise mit konz. kieselsäurefreier Ammoniaklösung, bis eine bleibende Trübung auftritt. Hierauf fügt man 10 ml konz. Salzsäure und nach 5—10 min 12 g Dimethyloxalat zu. Die Mischung wird auf einer Heizplatte schwach erwärmt und 30 min mechanisch gerührt. Anschließend wird eine heiße Lösung von 16 g Oxalsäure in 280 ml Wasser zugegossen und unter weiterem Erwärmen 30 min gerührt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird durch ein mittelfeines Papierfilter filtriert. Der Filterrückstand wird 10mal mit einer 2%igen Oxalsäurelösung, die 40 ml konz. Salzsäure im Liter enthält, gewaschen, bei 1000° C verascht und als ThO_2 gewogen. Zur *Bestimmung von Aluminium* wird das Filtrat nach Zugabe von je 50 ml konz. Salpetersäure und konz. Salzsäure fast bis zur Trockne eingedampft. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wird Aluminium in bekannter Art mit 8-Oxychinolin gefällt. — *2. Methode.* Nach Extraktion mit Mesityloxyd wird Thorium durch eine modifizierte spektralphotometrische Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) bestimmt[4]. Zur Aufstellung der Eichkurve und zur Titration wird eine etwa 0,04 m salpetersaure Lösung (p_H 1,7 ± 0,1) von Thoriumnitrat verwendet, deren genaue Konzentration bekannt sein muß. 15 ml einer etwa 0,04 m Standardlösung von Äthylendiamin-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 947—949 (1955). State College, Ames, Iowa (USA).

[2] Willard, H. H., and L. Gordon: Analyt. Chemistry **20**, 165 (1948); vgl. diese Z. **130**, 73 (1949/50).

[3] Levine, H., and F. S. Grimaldi: Atomic Energy Comm. Rept. AECD-3186 (1950); vgl. diese Z. **143**, 216 (1954).

[4] Fritz, J. S., and J. J. Ford: Analyt. Chemistry **25**, 1640 (1953); vgl. diese Z. **143**, 215 (1954).

tetraessigsäure (p_H 5,0) werden mit 5 ml 0,1%iger Chromazurol S-Lösung und 60 ml Wasser versetzt. Zu dieser Mischung werden jeweils verschiedene Mengen der Thoriumnitratlösung zugesetzt, die so gewählt sind, daß mehrere Meßpunkte vor und nach dem Endpunkt erhalten werden. Der Überschuß an Thoriumnitrat darf jedoch höchstens 0,7 ml betragen. Nach Auffüllen mit Wasser auf ein Volumen von 250 ml und Umschütteln werden sofort in einer 2 cm-Küvette bei 585 mμ die Absorptionen bestimmt. (Spaltbreite 0,05—0,08 mm, Wasser als Vergleichslösung.) Zur Analyse werden 20 ml einer Lösung von 50—100 mg Th, die 1 n an Salpetersäure ist, mit 16 g Lithiumnitrat versetzt. Zur vollständigen Lösung wird erwärmt und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur etwa 20 sec lang mit 25 ml Mesityloxyd kräftig geschüttelt. Der Extrakt wird 3mal mit je 20 ml 1 n Salpetersäure, die mit Lithiumnitrat gesättigt ist, gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird zu der das Al enthaltenden wäßrigen Phase gegeben. Aus der organischen Phase wird das Thorium 3mal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten, das Th enthaltenden wäßrigen Extrakte werden mit konz. Natronlauge auf p_H 1,7 $\pm$ 0,1 eingestellt und zu der oben angeführten Mischung von Äthylendiamintetraessigsäure und Chromazurol-S hinzugegeben. Anschließend wird mit der 0,04 m Thoriumnitratlösung titriert, bis der Endpunkt, der durch einen purpurroten Farbton zu erkennen ist, überschritten ist. Der Überschuß an Thoriumnitrat darf höchstens 0,4 ml betragen. Danach wird mit Wasser auf 250 ml verdünnt und wie vor die Absorption bestimmt. Der totale Th-Gehalt der Mischung wird aus der Eichkurve entnommen. Die Th-Menge x der zu analysierenden Lösung ergibt sich aus folgender Beziehung in Gramm: x = totale Th-Menge in Gramm — 0,2321 $V \cdot M$, worin V = ml und M = Molarität der zugesetzten Standardthoriumnitratlösung bedeuten. — Das Al wird mit 8-Oxychinolin bestimmt. Die Extraktion mit Mesityloxyd wird gestört durch Zr, Fe, Sn sowie PO_4^{3-} und andere Anionen, die stabile Komplexe oder unlösliche Verbindungen mit Th bilden. U, Zn, Co, Ni, Ce, Nd, Pr, Sm, Y, Ti, Cr, Pb, Ca, Mn, Cu und SO_4^{2-} stören nicht. Die Fehlerbreite beider Mehoden beträgt etwa $\pm$ 0,5%. Sigrid Hüttig

Die Thermolyse der Neokupferronate von Yttrium und den Seltenen Erden haben W. W. Wendlandt und J. M. Bryant[1] mit Hilfe der kürzlich beschriebenen Torsions-Thermowaage[2] untersucht. Die Neokupferronkomplexe wurden nach dem ebenfalls bereits mitgeteilten Verfahren[3] hergestellt, 24 Std bei Raumtemperatur getrocknet und in Mengen von 100—200 mg in die Waage gebracht. Gewicht und Temperatur wurden bis etwa 800° C in Abständen von 5—10° C, in Bereichen rascher Gewichtsabnahme von 2—4° C, abgelesen. Die Zersetzungskurven für die Neokupferronate der Elemente La, Ce^{III}, Ce^{IV}, Pr, Nd, Sm, Gd und Y sind im Original abgebildet. Nach der Ähnlichkeit der Kurven lassen sich die aufgeführten Elemente in drei Gruppen einteilen: I (La, Pr, Nd, Sm), II (Y, Gd) und III (Ce^{III}, Ce^{IV}). In allen Gruppen tritt bei etwa 80° C die erste Zersetzung ein; es wird dabei wahrscheinlich ein aus einer intramolekularen Umlagerung stammendes Wassermolekül abgespalten. Die entstehende Verbindung ist in Gruppe I bis etwa 260° C stabil und geht dann in das entsprechende Oxyd über. In den Gruppen II und III beginnt die Zersetzung zum Oxyd schon bei ungefähr 210—220° C. Andere intermediär auftretende Formen weisen keine stöchiometrische Zusammensetzung auf

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 550—553 (1955). Techn. College, Lubbock, Tex. (USA).

[2] Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **27**, 1277 (1955); vgl. diese Z. **150**, 227 (1956).

[3] Popov, A. I., and W. W. Wendlandt: Analyt. Chemistry **26**, 883 (1954); vgl. diese Z. **145**, 207 (1955).

und sind wahrscheinlich Gemische von Zersetzungsprodukten. Da die Bildung der Oxyde zwischen 460° C (Ce^{III}) und 750° C (Nd) beendet ist, erscheint eine Erhitzung der Komplexe auf 900° C (wie früher[3] beschrieben) nicht notwendig. F. Schärtl

Einen Tüpfelnachweis für Cyanid-Ionen geben F. Feigl und A. Caldas[1] an. Man kann noch 0,01 μg CN^- damit erfassen (Verdünnungsgrenze 1:5000000). Die Reaktion beruht auf der bekannten Benzoinkondensation mit anschließendem Nachweis von Benzoin mittels o-Dinitrobenzol in alkalischer Lösung. Sulfide und andere reduzierende Substanzen stören den Nachweis. — *Ausführung.* Man versetzt 1 Tropfen der Untersuchungssubstanz mit 1—2 Tropfen einer Reagenslösung (siehe unten) und erhitzt 2—5 min auf dem Wasserbad. Bei weiterem Erhitzen fügt man 1 Tropfen einer 5%igen benzolischen o-Dinitrobenzollösung zu. Nach ½ bis 3 min erhält man je nach der Cyanidmenge eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung. Für sehr kleine CN^--Mengen läßt man eine Vergleichslösung mitlaufen. — *Herstellung der Reagenslösung.* 0,5 ml sehr reiner Benzaldehyd wird mit 0,5 ml 6 n Natronlauge behandelt und mit Alkohol auf 5 ml aufgefüllt.

K. Brodersen

Zinn. *Zur colorimetrischen Bestimmung von Zinn* empfiehlt K. Liška[2] *Quercetin* als Reagens an Stelle des von V. Patrovský[3] benutzten Morins. Das Quercetin ist leichter zugänglich und reiner als Morin. Der Zinnkomplex ist außerdem noch stärker gefärbt. Eisen- und Kupfer-Ionen werden mit Thioharnstoff maskiert, wodurch die Lösungen farblos bleiben und die Messungen nicht stören. Zn, Pb, Mn und kleine Mengen Sb (0,2 mg-%) sowie Bi stören nicht. Pyrophosphate, Citrate, Tartrate und Oxalate dürfen nicht anwesend sein. — *Ausführung.* 0,1—1 g der Legierung oder Metallprobe (*Bronze, Messing, Kupfer, Zink*) wird unter Zusatz von Natriumchlorid und Wasserstoffperoxyd mit kleiner Menge konz. Salzsäure aufgeschlossen. Einen aliquoten Teil der Lösung neutralisiert man im 50 ml-Meßkolben mit 1 : 3 verdünntem Ammoniak bis zum ersten Auftreten einer bleibenden Trübung, die durch 1 Tropfen verdünnter Salzsäure (D 1,04) zum Verschwinden gebracht wird. Dann versetzt man mit weiteren 5 ml dieser Säure. Man fügt 10%ige Thioharnstofflösung in kleinem Überschuß, ferner 5 ml Quercetinlösung (0,2 g in 100 ml Äthanol) und 25 ml 96%iges Äthanol zu, ergänzt zur Marke und mißt die Farbe hinter Violettfilter 601 (Hilger). Unter Berücksichtigung des Blindwertes liest man den Zinngehalt aus der Eichkurve ab. Die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den titrimetrisch ermittelten überein. H. Freytag

Über ein thermometrisches Verfahren zur Titration von Zinn-(IV)-chlorid mit Dioxan in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel berichten S. T. Zenchelsky, J. Periale und J. C. Cobb[4]. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 1%. In Nitrobenzol oder Chloroform als Lösungsmittel ist die Genauigkeit der Titration geringer. Man trägt Temperatur-Zeit-Kurven auf; die Molverhältnisse der Reaktion von Zinn(IV)-chlorid mit Dioxan betragen in Benzol 0,99, in Tetrachlorkohlenstoff 1,01, in Nitrobenzol 1,04 und in Chloroform 0,96. K. Brodersen

Die amperometrische Bestimmung von Blei und Cadmium mit Mercaptobenzthiazollösung nach J. Číhalík und E. Kudrnovská-Pavlíková[5] beruht auf der quantitativen Fällbarkeit der beiden Metalle aus schwach saurer, neutraler und

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 992—995. Minist. Agric., Rio de Janeiro (Bras.).

[2] Chem. Listy **49**, 1656—1660 (1955) [Tschechisch]. Minist. f. Hüttenind. u. Erzbergwerke, Panenské Břežany (ČSR).

[3] Chem. Listy **48**, 1694 (1954); vgl. diese Z. **148**, 218 (1955/56).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 67—69 (1956). Rutgers Univ., New Brunswick, N. Y.

[5] Chem. Listy **49**, 1640—1645 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.

alkalischer Lösung. Die amperometrische Titration erfolgt mit einer 0,1 m oder 0,05 m Lösung des Reagenses in 96%igem Alkohol zwischen einer Quecksilbertropfelektrode und der gesätt. Kalomelelektrode. Die Strombrücke enthält gesätt. Kaliumchloridlösung oder (wenn diese stört) 5%ige Kaliumnitratlösung. Sauerstoff stört meist nicht, so daß im offenen Gefäß gearbeitet werden kann. — *Bestimmung von Blei.* In 0,5 m KNO_3-Lösung als Trägerelektrolyt kann man im Volumen von 20 ml 2—10 mg Pb mit einem Fehler von $\pm$ 0,5% titrieren. Die angelegte Spannung soll mindestens 0,5 V betragen. Die Bestimmung ist bei p_H 3—7 durchführbar. In stärker sauren Lösungen entstehen Fehler durch Ausfallen von festem Mercaptobenzthiazol. Zur Bestimmung in alkalischer Lösung fügt man zur Bleinitratlösung so viel Kalilauge zu, daß sich der Hydroxydniederschlag eben wieder löst. Man füllt mit 0,5 m KNO_3-Lösung auf 20 ml auf. Die Spannung soll —0,90 V betragen. Bei höheren Spannungen (1 V) zeigt die Titrationskurve einen schlechten Äquivalenzpunkt. Die maximalen Fehler betragen $\pm$ 1%. Ag, Hg, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Ca, Sr, Ba stören nicht. In saurer, neutraler und alkalischer Lösung werden auf 1 Atom Blei 2 Mole Mercaptobenzthiazol verbraucht. Der ausfallende Niederschlag hat also die Zusammensetzung $Pb(C_7H_4NS_2)_2$. Das von G. Spacu und M. Kuráš[1] in alkalischer Lösung erhaltene basische Salz wird bei der hier eingehaltenen Arbeitsweise nicht beobachtet. 1 ml 0,05 m Mercaptobenzthiazollösung entspricht 5,18275 mg Pb. — *Bestimmung von Cadmium.* Die Titration läßt sich mit genügender Genauigkeit bei p_H 3—6 in 0,1 m KNO_3-Lösung durchführen. Die angelegte Spannung soll 0,8 bis 1,0 V betragen. Im Volumen von 20 ml kann man 4—16 mg Cd mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,5% (maximale Fehler $\pm$ 0,7%) titrieren. 1 ml 0,05 m Mercaptobenzthiazollösung entspricht 2,81025 mg Cd. Neben Kationen der 1. analytischen Gruppe der Metalle kann Cadmium in ammoniakalischer Lösung bestimmt werden. Dabei stören nur Silber und Kupfer. Silber kann vorher als Chlorid ausgefällt werden. Zur Bestimmung neben Kupfer eignet sich die Lösung der komplexen Cyanide. Cadmium allein ist in KCN-Lösung bei einer angelegten Spannung von —1,2 V titrierbar. Sind Kupfer und Cadmium gleichzeitig anwesend, kann man beide im Medium von überschüssigem Cyanid nebeneinander bestimmen. Die Titrationskurve zeigt dann 2 Knickpunkte. Die Bestimmung ist im Bereich der Mengenverhältnisse Cu:Cd = 1:3 bis 3:1 möglich. Kupfer wird vor dem Cadmium abgeschieden und zwar als $Cu(C_7H_4NS_2)_2$. H. Kurtenacker

Die Bestimmung von Blei(II), Selen(IV), Tellur(IV) und Chrom(III) kann nach I. M. Issa und R. M. Issa[2] durchgeführt werden, indem man mit Permanganat in NaOH-Lösung oxydiert und den Permanganatüberschuß mit Thallium(I)-lösung potentiometrisch zurücktitriert[3]. In konzentrierten Lösungen (0,13 n MnO_4^- und 0,09 n Tl^+) erfolgt die Rücktitration genau bis zur Manganatstufe, wenn man die Lösung in bezug auf NaOH 1—1,5 n macht und genügend Ba^{2+}-Ionen zusetzt, um das gesamte Manganat zu fällen. Die Thalliumlösung ist langsam zuzufügen und in der Nähe des Titrationsendes ist nach jedem Zusatz 5 min zu warten. Die Titration kann auch in Abwesenheit von Barium-Ionen erfolgen, wobei Mn^{VII} bis zur Mn^{IV}-Stufe reduziert wird. Mit verdünnten Tl^+-Lösungen (0,009 n) und in 2—3 n NaOH-Lösung werden auf 1% genaue Resultate erhalten. Gegen Ende der Titration muß nach jedem Zusatz 15 min gewartet werden. Arbeitet man in Gegenwart von Tellursäure[4], so sind die Resultate in gewissen Grenzen unabhängig von der Alkalikonzen-

[1] Diese Z. **102**, 24, 108 (1935); **104**, 88 (1936).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 323—327 (1955). Univ. Cairo (Ägypten).

[3] Issa, I. M., and R. M. Issa: Analyst (London) **79**, 771 (1954); vgl. diese Z. **148**, 213 (1955/56).

[4] Issa, I. M., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **145**, 221 (1955); **147**, 133 (1955).

tration und auch bei verhältnismäßig rascher Titration genau. — Zur Bestimmung der oben angegebenen Metalle macht man 1 n bis 2 n alkalisch, fügt einen Überschuß an 0,13 n $KMnO_4$-Lösung zu und titriert nach einer der angegebenen Verfahren zurück. K. Brodersen

Über die gravimetrische und volumetrische Bestimmung von Titan, Zirkonium und Hafnium mit Kupferron in fluorid- und phosphathaltigen Lösungen berichten P. J. Elving und E. C. Olson[1]. Man löst die Metalle, deren Legierungen oder Verbindungen in einem Gemisch aus Schwefelsäure und Flußsäure und fällt in 10%iger Schwefelsäure mit N-Nitrosophenylhydroxylamin (Kupferron). Die gravimetrische und die volumetrische Bestimmung gelingen mit einer Genauigkeit von etwa 0,3%, wenn man bei der Titration zur Endpunktserkennung die *Amperometrie* anwendet[2]. Oxalat, Citrat, Tartrat, Phosphat und selbst große Mengen Fluorid stören nicht. Rhodanid stört. Von Metallen stören Fe^{III}, V^{V}, Nb^{V}, U^{IV} und große Mengen Sn^{IV}. — *Ausführung der gravimetrischen Bestimmung.* In einem 250 ml Polyäthylenbecherglas verdünnt man 5—10 ml der 0,1—1 Millimol von Titan, Zirkon oder Hafnium enthaltenden Untersuchungslösung mit 10%iger Schwefelsäure auf 100 ml. Unter Rühren gibt man langsam 5%ige Kupferronlösung bis zum Zusammenballen der Fällung zu, versetzt mit einigen Millilitern im Überschuß, wäscht den Niederschlag mehrmals durch Dekantieren mit 0,1%iger Kupferronlösung, filtriert durch ein aschefreies Filter, wäscht 15—20mal mit insgesamt 250 ml 0,1%iger Kupferronlösung, verascht, glüht und wägt als Dioxyd. — *Ausführung der amperometrischen Titration.* In einem 150 ml-Becherglas werden 5—10 ml der 0,02—0,1 Millimol der Metalle enthaltenden Probelösung mit 1 ml 1%iger Gelatinelösung versetzt und mit 10%iger Schwefelsäure auf 50 ml verdünnt. Zur Sauerstoffentfernung leitet man 10 min Stickstoff durch die Lösung. Bei einem Verbrauch von 5 ml einer 0,05 oder 0,1 m Kupferronlösung bis zum Äquivalenzpunkt fügt man jeweils 1 ml der Maßlösung zu, bei kleinerem Verbrauch jeweils 0,5 ml-Portionen. Nach jeder Maßlösungszugabe leitet man Stickstoff durch die Lösung und liest den Stromfluß nach 1,5 min bei einem Potential der tropfenden Quecksilberelektrode von —0,84 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode ab. Der Schnittpunkt der beiden Geraden bei der Auftragung von Stromfluß gegen die Milliliter der Maßlösung gibt wie üblich den Äquivalenzpunkt der Titration. Bei hohem Fluoridgehalt der Lösung benutzt man mit Wachs überzogene Bechergläser und setzt vor dem Verdünnen eine passende Menge Aluminiumlösung zu (5 g $AlCl_3 \cdot CH_2O$ in 10%iger Schwefelsäure zu 50 ml gelöst)[2]. K. Brodersen

Zirkonium. G. W. C. Milner und J. W. Edwards[3] verbessern das von G. W. C. Milner und P. J. Phennah[4] beschriebene *komplexometrische Zr-Bestimmungsverfahren*, indem sie das Titrationsende photometrisch feststellen. Man kann bis zu 100 mg Zr mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}6\%$ und besser bestimmen. Man versetzt mit einem Komplexonüberschuß und titriert den Komplexonüberschuß mit einer Eisen(III)-lösung bei p_H 3—7 mit Natriumsalicylat bzw. bei p_H 1,8 bis 3,3 mit Kaliumbenzohydroxamat als Indicatoren zurück. Die maximale Absorption des Eisen(III)-salicylatkomplexes liegt bei 480 mμ, die des Benzhydroxamatkomplexes bei 520 mμ. In beiden Fällen verwenden die Verff. das Ilford-Filter Nr. 605. Es stören bei p_H 2,3 nicht: UO_2^{2+}, Ce^{3+} und MoO_4^{2-}. Störende Ionen

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1817—1820 (1955). Univ. Ann. Arbor, Michigan (USA).

[2] Siehe auch Olson, E. C., and P. J. Elving: Analyt. Chemistry **26**, 1747 (1954); vgl. diese Z. **149**, 156 (1956).

[3] Analyst **80**, 879—884 (1955). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Didcot, Berks. (England).

[4] Analyst **79**, 475 (1954); vgl. diese Z. **144**, 364 (1955).

sind: Al^{3+}, Bi^{3+}, Th^{4+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Ti^{4+} und Ce^{4+}. — *Bestimmung von Zirkonium in Uran-Zirkoniumlegierungen.* Man behandelt die Probe mit 10 ml konz. Salpetersäure, fügt 40%ige Flußsäure tropfenweise bis zur vollständigen Lösung zu, versetzt mit 10 ml Schwefelsäure (1 + 1) und verdampft bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln. Nach dem Abkühlen und Verdünnen versetzt man mit 0,02 m Komplexonlösung in geringem Überschuß, verdünnt mit Wasser auf etwa 300 ml und bringt mit wäßrigem Ammoniak auf p_H 2,3. Dann überführt man die Lösung in die 400 ml fassende Titrationszelle, gibt 1 ml 2,5%ige Kaliumbenzohydroxamatlösung zu und läßt bei zeitweiser Ablesung der Absorption hinter Ilford-Filter Nr. 605 eine 0,02 m Eisen(III)-lösung zufließen, bis die Galvanometernadel stehen bleibt. Das Titrationsende ergibt sich aus dem Schnittpunkt zweier Geraden.

K. Brodersen

Bei Untersuchungen über die analytisch wichtigen Komplexe des Thoriums mit Oxalat stellen M. Bose und D. M. Chowdhury[1] durch thermometrische und kryoskopische Titrationen fest, daß sich die beiden Komplexverbindungen $[Th(C_2O_4)_4]^{4-}$ und $[Th(C_2O_4)_3]^{2-}$ bilden. — Bei der thermometrischen Titration wurde konz. Kaliumoxalatlösung mit Thoriumnitratlösung titriert und der Gang der Temperatur dabei verfolgt. Knickpunkte in der Temperatur-Volum-Kurve treten auf bei den Molverhältnissen $Th : C_2O_4 = 1 : 4$, $1 : 3$ und $1 : 2$. Die Verdünnungswärmen wurden durch Blindversuche mit den Reagentien ermittelt und in Abzug gebracht. — Die kryoskopischen Untersuchungen, bei denen zur Lösung von $K_2C_2O_4$ in 12%iger KNO_3-Lösung die Thoriumnitratlösung gegeben und jeweils der Gefrierpunkt bestimmt wurde, zeigten Unstetigkeiten bei $Th : C_2O_4 = 1 : 8$, $1 : 4$, $1 : 3$ und $1 : 2$. Das Molverhältnis $1 : 8$ entspricht jedoch keiner Verbindung, sondern wird dadurch erklärt, daß nur bei diesem Oxalatüberschuß das Salz $K_4[Th(C_2O_4)_4]$ stabil ist und daß bei weniger Oxalat bereits Zerfall in $K_2[Th(C_2O_4)_3] + K_2C_2O_4$ eintritt.

G. Denk

Eine neue, zuverlässige polarographische Bestimmungsmethode von Nitrat haben R. E. Hamm und C. D. Withrow[2] auf der Beobachtung aufgebaut, daß das Polarogramm einer Chrom(III)-glycinkomplexlösung bei Gegenwart von Nitrat durch ein Maximum überdeckt wird, dessen Höhe allein von der Nitratkonzentration abhängt. Zur Herstellung der Komplexlösung werden je 50 ml 0,1 m Überchlorsäure, 0,1 m Chrom(III)-perchloratlösung und 0,3 m Glycinlösung gemischt und zwei Stunden im siedenden Wasserbad gehalten, so daß die Lösung weinrot wird. Dann wird mit 0,5 m Natronlauge auf p_H 6 eingestellt und auf 500 ml aufgefüllt. Zur Analyse werden 5—25 ml dieser 6 Monate haltbaren Lösung mit der Probe, mit 50 ml gesättigter Kaliumperchoratlösung und 0,4 ml 1%iger Gelatinelösung vermischt und auf 100 ml aufgefüllt. Nach Durchleiten von Stickstoff (5 min) wird von — 1,2 bis — 2,0 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode polarographiert ($m^{2/3}$, $t^{1/6} = 1{,}65\ m^{2/3}\ \mathrm{sec}^{-1/2}$). Ausgewertet wird der steile Abfall des Maximums, dessen Höhe auch ohne Vergleich mit Blindproben gut abgelesen werden kann, wenn bei p_H-Werten zwischen 3,7 und 7,5 gearbeitet wird. Die Höhen sind der Nitratkonzentration im Bereich 10^{-5} bis $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung proportional, solange der Nitratgehalt den an Komplexverbindung nicht übersteigt. Auch Nitrit ist nach dieser Methode bestimmbar, doch sind die Ströme dann geringer (70%). Phosphat- und borathaltige Lösungen können nach diesem Verfahren nicht analysiert werden. Leichter reduzierbare ($E_{1/2} < -1{,}2$) Substanzen stören nur in größeren Mengen.

K. Cruse

---

[1] J. Indian chem. Soc. **32**, 673—678 (1955). Univ. Calcutta (Indien).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1913—1915 (1955). Univ. Salt Lake City, Utah (USA).

Phosphate. J. Meissner[1] gibt eine Methode an, um radioaktiv markierte, kondensierte Phosphate mit Hilfe der Papierchromatographie (vgl. [2] u. [3]) nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Die Methode eignet sich vor allem für die Untersuchung der Bildungsmechanismen der verschiedenen kondensierten Phosphate. Bei ihrer präparativen Darstellung wird der jeweiligen Ausgangssubstanz trägerfreie $H_3{}^{32}PO_4$ zugesetzt. (Die Kondensationsreaktionen mit der trägerfreien Substanz allein durchzuführen, ist nicht sinnvoll, da, wie der Autor nachwies, bei der Verwendung sehr kleiner Mengen [< 1 mg P] Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf beobachtet werden.) Bei der papierchromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte ergeben sich längs des Papierstreifens ^{32}P-Maxima, die mit dem Zählrohr ausgemessen werden. Die Lage dieser Maxima ist mit den nach der Anfärbemethode erhaltenen Farbmaxima (vgl. [2] u. [3]) identisch. — *Arbeitstechnik.* Die chromatographische Technik erfolgt nach den Angaben von Grunze und Thilo[3] unter Verwendung von zungenförmig zugespitzten Papierstreifen. Dabei werden die Phosphatflecke oft so geformt, daß der mittlere Bereich des einen Flecks die seitlichen des vorhergehenden überlappt. Deshalb arbeitet man mit einer nur 6 mm langen Spaltblende (1—2 mm breit) des Zählrohrs, die entweder nur den mittleren Teil der Flecken erfaßt oder man teilt den Papierstreifen in 3 Längsstreifen, die einzeln ausgewertet werden (für quantitative Bestimmungen vorzuziehen). Die genaue Beschreibung des angewandten Zählrohrs ist aus dem Original zu ersehen. Zur quantitativen Auswertung genügt im allgemeinen die Feststellung der relativen Mengenverhältnisse der einzelnen Phosphate in der ^{32}P-Verteilungskurve, was es mit sich bringt, daß (abgesehen von der Nullkorrektur) nur eine einzige Korrektur nötig ist, die den „Stottereffekt" der Zählapparatur berücksichtigt (vgl. [4] u. [5]). Im einzelnen muß auch hier auf das Original verwiesen werden. Die Bestimmung der Flecken erfolgt durch Planimetrieren. Soll die absolute P-Menge der kondensierten Phosphate bestimmt werden, so ist eine Eichung nötig. — Die Nachweisempfindlichkeit der hier angegebenen Methode beträgt größenordnungsmäßig 10^{-9} g P. W. Dewald

Bei der Trennung der Orthophosphate von organischen Phosphaten nach der Methode von J. B. Martin und D. M. Doty[6] beobachtete J. J. Blum[7] in der wäßrigen Phase eine stärkere blaue Färbung als in der Isobutylalkohol-Benzolphase. Er führt diese Störung auf Verunreinigungen des Äthylalkohols zurück, der zum Reinigen der Pipette benutzt wurde. Versuche zeigten, das Aceton starke, Methanol schwache Blaufärbung hervorrufen. Methyläthylketon, Isopropylalkohol und Isobutylalkohol erzeugen ebenfalls Blaufärbungen, Heptyl- und Hexylalkohol leuchtende Gelbfärbungen in der wäßrigen Phase. Formaldehyd und Äther stören nicht. Es ist demnach notwendig, reinste Chemikalien anzuwenden. Hildegard Pluskal

Die colorimetrische Bestimmung von Antimon mit Rhodamin B nach S. H. Webster und L. T. Fairhall[8] wird von R. W. Ramette und E. B. Sandell[9] eingehend untersucht. — Die Oxydation von Sb^{III} zum $SbCl_6$ -Ion wird in 6 n

[1] Z. anorg. allg. Chem. **281**, 293—302 (1955).

[2] Ebel, J.-P., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **149**, 278 (1956).

[3] Grunze, H., u. E. Thilo: S.-B. dtsch. Akad. Wiss., Berlin, math.-naturwiss. Kl. **1953**, Nr. 5, vgl. diese Z. **149**, 281 (1956).

[4] Diller, W., u. J. Meissner: Jahresber. Borstel **1950/51**, 21.

[5] Meissner, J., und W. Diller: Jahresber. Borstel **1954/55**.

[6] Analyt. Chemistry **21**, 965 (1949); vgl. diese Z. **134**, 148 (1951/52).

[7] Analyt. Chemistry **27**, 1506 (1955). Navy Medical Res. Inst., Bethesda, Md.

[8] J. ind. Hyg. Toxicol. **27**, 184 (1945).

[9] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 455—458 (1955). Univ. Minneapolis, Minn.

salzsaurer Lösung mit Cer(IV)-sulfat ausgeführt, welches von allen Oxydationsmitteln am schnellsten wirkt und von dem bereits ein geringer Überschuß genügt. Da auch $Ce(SO_4)_2$ mit Rhodamin B gefärbte Produkte liefert, wird der Überschuß mit Hydroxylammoniumchlorid entfernt; Sb^V wird dabei nicht reduziert. $SbCl_6^-$ erleidet auch in 6 n salzsaurer Lösung langsam Hydrolyse (etwa 1%/min) zu $Sb(OH)Cl_5^-$, welches nicht mehr mit Rhodamin B reagiert. Das Reagens muß daher möglichst bald nach der Oxydation zugegeben werden. Günstig für die anschließende Extraktion mit Benzol, bei der das Antimon als $RH[SbCl_6]$ in die organische Phase geht, ist eine Salzsäurekonzentration von 3 n, welche durch Verdünnen eingestellt wird und eine Konzentration an Rhodamin B von $2 \cdot 10^{-3}$ m. — Von anderen untersuchten Metallen (1 mg/10 ml Benzol) stören in 3 n Salzsäure Hg^{II}, Au^{III}, Fe^{III}, Tl^{III} stark, Ga^{III} schwach, in 6 n Salzsäure Fe^{III}, Ga^{III}, Tl^{III} stark, Au^{III} schwach und Hg^{II} und Cu^{II} nicht. G. Denk

Wismut. *Die Empfindlichkeit der spektralphotometrischen Bestimmung als Thioharnstoff- bzw. als Tetrajodokomplex* kann nach N. M. Lisicki und D. F. Boltz[1] erheblich gesteigert werden, wenn man an Stelle der im sichtbaren Spektralgebiet gelegenen Absorptionsmaxima bei 470 bzw. 465 mμ die UV-Absorptionsmaxima bei 322 bzw. 337 mμ zur Messung benutzt. Die bei diesen Wellenlängen gemessenen Extinktionen der beiden Komplexe folgen dem Beerschen Gesetz für Konzentrationen von 0,6—6 ppm Bi und sind wenigstens 24 Std lang stabil. — *Die Bestimmung als Tetrajodowismutat* wird in 1,5—2,5 n schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Sie wird nicht merklich gestört (Fehler $< 2{,}5\%$ bei 4 ppm Bi) durch mehr als hundertfache Überschüsse von NH_4^+, Ca, Cd, Fe^{2+}, Mg, Mn, K, Na, Zn, Acetat, Chlorid, Bromid, Fluorid, Nitrat, Perchlorat, Sulfat und Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon). Sb^{III}, Pb^{II} und Hg^{II} stören erheblich; As^{III}, Sn^{II}, Ag, Cu, Co, Fe^{III} Ni, V^V und W^{VI} können bis zu gewissen Konzentrationen toleriert werden (siehe Tabelle im Original). Eisen(III) wird mit Ascorbinsäure reduziert. — *Arbeitsweise.* Zu 10 ml der 1—2 n schwefelsauren Probelösung mit einem Gehalt von 0,03 bis 0,3 mg Bi gibt man in einen 50 ml-Meßkolben 10 ml 10 n Schwefelsäure und 20 ml einer 14%igen Lösung von Kaliumjodid in 1%iger Ascorbinsäurelösung, verdünnt bis zur Marke, mischt gut durch und mißt die Extinktion bei 337 mμ gegen eine Blindprobe. Die Standardabweichung des Verfahrens beträgt $\pm 0{,}6\%$. — *Die Bestimmung des Wismuts als Thioharnstoffkomplex* bei 322 mμ in 1—2 n perchlorsaurer 6%iger Thioharnstofflösung ist wesentlich empfindlicher als die Messung bei 470 mμ ($\varepsilon_{322} = 3{,}6 \cdot 10^4$; $\varepsilon_{470} = 9{,}3 \cdot 10^3$ [l/Mol · cm]). Die Bestimmung wird vor allem durch Sb^{III} gestört, ferner durch Pb^{II}, Cu^{II}, Hg^{II}, As^{III}, Fe^{III}, Fe^{II}, Ni^{II}, W^{VI}, V^V Cl^-, Br^-, und F^-. Dagegen sind große Überschüsse von Na, K, NH_4^+, Mg, Zn, Cd, Ag, Co, Mn, CH_3COO^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} und Äthylendiamintetraessigsäure ohne Einfluß. — *Arbeitsweise.* Zu 10 ml der 1—2 n perchlorsauren, 0,3—3 mg Bi/100 ml enthaltenden Probenlösung gibt man in einem 50 ml-Meßkolben 10 ml Perchlorsäure (1 : 1) und 25 ml einer filtrierten, 12%igen Thioharnstofflösung, verdünnt bis zur Marke, mischt gut durch und photometriert bei 322 mμ gegen eine Blindlösung. Die Standardabweichung ist mit $\pm 1{,}3\%$ angegeben. — Die Verff. benutzten für die optischen Messungen ein Warren-Spectracord und ein Beckman-Spektralphotometer, Modell DU. H. Specker

Die komplexometrischen Bestimmungen von Wismut und Thorium mit Brenzcatechinviolett als Indicator[2] können nach J. Cífka, M. Malát und V. Suk[3]

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1722—1724 (1955). Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA).

[2] Malát, M., V. Suk und O. Ryba: Chem. Listy **48**, 203 (1954). — V. Suk, M. Malát und O. Ryba: Chem. Listy **48**, 533 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955); **145**, 215 (1955).

[3] Chem. Listy **49**, 1792—1797 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.

neben Eisen(II) oder Quecksilber(II) ausgeführt werden, wenn man Eisen zunächst mit Ascorbinsäure zu Fe^{II}, Quecksilber mit Ascorbinsäure oder Ameisensäure zu Hg^{I} oder Metall reduziert. — *Bestimmung von Wismut oder Thorium neben Eisen.* Man verdünnt die zu untersuchende Lösung auf 50–100 ml und stellt im Falle von Wismut auf p_H 2,0—2,5, im Falle von Thorium auf p_H 2,5—3,5 (Universalindicatorpapier) ein. Hierauf versetzt man mit 5 Tr. 2%iger Sulfosalicylsäurelösung, gibt frisch hergestellte 1%ige Ascorbinsäurelösung bis zum Verschwinden der roten Farbe und dann noch 1—2 ml im Überschuß zu. Nach Zufügen von einigen Tropfen 1%iger Brenzcatechinviolettlösung titriert man mit 0,1 m Komplexonlösung bis zum Farbumschlag nach Citronengelb. Bis zum Verhältnis Bi : Fe = 1 : 2 erfolgt die Bestimmung ebenso genau wie in reinen Wismutlösungen, beim Verhältnis 1 : 20 beträgt der mittlere Fehler + 1,1%. Neben dem Eisen können ohne zu stören NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+ und Al^{3+} zugegen sein. Ni^{2+}, Co^{2+} stören durch ihre Farbe. — Wismut und Eisen können auch nebeneinander bestimmt werden, indem man in einer Probe das Wismut wie angegeben, in einer zweiten Probe die Summe Bi + Fe mit Sulfosalicylsäure als Indicator titriert. — *Bestimmung von Wismut neben Quecksilber.* Man versetzt die auf p_H 2,0—2,5 gebrachte Lösung mit 3 ml 1%iger Ascorbinsäurelösung und darüber hinaus für je 10 mg Hg mit je einem weiteren Milliliter dieser Lösung. Nach etwa 1 min gibt man einige Tropfen Brenzcatechinviolettlösung zu und titriert wie oben. An Stelle der Ascorbinsäurelösung kann man auch für je 10 mg Hg 1,5 ml 5%ige Ameisensäurelösung, wenigstens aber 2 ml zufügen, 1—2 min kochen und nach dem Abkühlen titrieren. Bis zu etwa 10fachem Hg-Überschuß ergeben sich zufriedenstellende Resultate (Fehler unter 1%). A. Kurtenacker

---

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Kohlenstoff. V. G. Vasiljev[1] gibt eine Menge Einzelanweisungen zur *Methodik der Bestimmung des radioaktiven Kohlenstoffs ^{14}C in organischen Verbindungen*, die nicht kurz wiederzugeben sind. Nach Einführung des ^{14}C in den untersuchten Reaktionskreis wird die organische Verbindung zu Kohlendioxyd verbrannt und das gebildete CO_2 in $BaCO_3$ übergeführt, dessen Aktivität mit einem Geiger-Zähler gemessen wird. Der Verf. bespricht die Probenentnahme, die Verbrennung zu $BaCO_3$ und das Formen dieser $BaCO_3$-Proben (gleichmäßige Oberfläche und Form), damit die Aktivitätsmessungen reproduzierbare Ergebnisse liefern. Da stabile $Ba^{14}CO_3$-Präparate zu Aktivitätsmessungen nicht gut herzustellen sind, wurden Standardpräparate aus Uranylacetat angefertigt. Es wird gezeigt, wie die Aktivität der $BaCO_3$-Präparate mit Geiger-Zählern zu messen ist und wie die absolute Aktivität der $BaCO_3$-Proben aus dem Vergleich mit den Uranstandards zu errechenen ist. Die Bestimmung der Eigenabsorption sowie der Meßfehler bilden den Abschluß der Ausführungen. A. v. Wilpert

Stickstoff. *Zur schnellen Bestimmung in organischen Verbindungen* empfiehlt S. Ohashi[2] die Zersetzung der Probe durch Erhitzen mit KJO_3-Überschuß in phosphorsaurer Lösung[3]. — *Arbeitsweise.* Von der Substanz wägt man eine Menge,

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 368—372 (1955) [Russisch]. Phys.-chem. Karpov-Inst., Moskau.

[2] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 177—181 (1955). Univ. Kanazawa (Japan).

[3] Vgl. Kiba, T., S. Ohashi, T. Takagi und Y. Hirose: Jap. Analyst **2**, 446 (1953). — Ohashi S.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 171 (1955); vgl. diese Z. **150**, 308 (1956).

die 1—5 ml Stickstoff entspricht (10—50 mg) in ein Wägeröhrchen ein und gibt dieses in das Reaktionsgefäß *7* der abgebildeten Apparatur (Abb. 1). In *7* befindet sich eine Mischung von 3—5 ml starker Phosphorsäure (bereitet durch Eindampfen handelsüblicher Orthophosphorsäure [D 1,7] bis 300° C) und Kaliumjodat (2 oder 3 mal so viel wie theoretisch erforderlich), die man vorher durch Erhitzen homogenisiert und dann abgekühlt hat. Man befestigt das Rohr *4* und das Thermometer *5* mit Mantelröhre *6* und verbindet mit dem CO_2-Apparat *1*, dem ein mit $CaCO_3$ gefülltes Schutzrohr *2* vorgeschaltet ist. Hahn *3* wird geschlossen. An Hahn *9* schließt man eine Saugpumpe an, öffnet ihn und saugt die zwischen *3* und *9* befindliche Luft ab. Dann schließt man *9* und öffnet *3*, um Gefäß *7* mit CO_2 zu füllen. Absaugen und Füllen wiederholt man mehrere Male und schließt darauf an *9* das Azotometer *10* mit Niveaugefäß *12* (enthaltend 30%ige Kalilauge) an. Man öffnet die Hähne *3*, *9* und *11*, läßt 2—3 min CO_2 durch die Apparatur strömen, schließt *9* und füllt sofort das Azotometer mit der Lauge durch Anheben des Niveaugefäßes *12*, wonach man *11* wieder schließt. Endlich schließt man *3*, öffnet *9* und erhitzt das Reaktionsgefäß *7* mit Hilfe eines elektrischen Heizgerätes *8*. Während der Zersetzung der Substanz muß man das Gefäß *7* schütteln und darauf achten, daß die Temperatur nicht über 260° C ansteigt (da sonst HJO_3 unter Sauerstoffentwicklung zerfällt). Die Reaktion ist beendet, wenn kein Jod mehr in Freiheit gesetzt wird. Man hört dann mit dem Erhitzen auf und öffnet vorsichtig Hahn *3*, um den gebildeten Stickstoff in das Azotometer überzuführen; beim Auftreten sogenannter „Mikroblasen" schließt man ihn wieder. Nach 15 min liest man das Stickstoffvolumen (außerdem Temperatur und Luftdruck) ab. Den Prozentgehalt der Untersuchungssubstanz an Stickstoff berechnet man nach der Formel: $\% \text{ N} = v \cdot d \cdot 100/g$*; hierin bedeuten: v = Milliliter Stickstoff (bei $t°$ C und p mm Hg); d = Litergewicht in Gramm des Stickstoffs ($t°$ C, p mm Hg); g = Einwaage in Milligramm; p ergibt sich aus der Barometerablesung, vermindert um den Wasserdampfdruck der 30%igen Kalilauge ($t°$ C). — Eine Bestimmung läßt sich in 30—40 min mit einer Genauigkeit von $\pm$ 3% durchführen. Mit Erfolg wurden analysiert: *Ammoniumsalze*, *Amine*, *Aminosäuren* (auch *Cystin*, *Arginin*, *Tryptophan* und *Histidin*), *Azoverbindungen*, *2-Aminobenzthiazol* und *Nitron*. Jedoch ist das Verfahren nicht geeignet für flüchtige Verbindungen, Nitro- oder Nitrosoverbindungen sowie für Verbindungen mit Pyridin-, Chinolin-, Purin- und anderen komplizierten Ringen. Merkwürdig ist, daß man für *1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5* befriedigende Resultate erhält, für Antipyrin jedoch nur sehr niedrige Werte findet. F. Schärtl

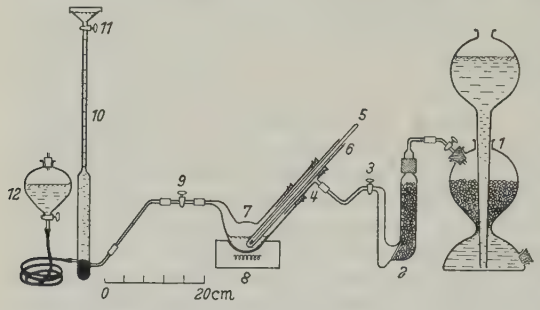


Abb. 1. Apparatur zur Stickstoffbestimmung nach Ohashi

Zur Stickstoff-Mikrobestimmung in organischen Substanzen empfiehlt J. P. Dixon[1] eine Abänderung des üblichen Kjeldahl-Verfahrens. Die Abänderung besteht

* Im Original, in dem diese Gleichung in logarithmierter Form angegeben ist, ist fälschlich für log 100 → 1 eingesetzt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 12—15 (1955). „Shell" Res. Ltd., Chester (England).

hauptsächlich darin, daß das gebildete Ammoniak mit Hypobromit in Boratpuffer zu Stickstoff oxydiert und der unverbrauchte Hypobromitrest mit Thiosulfatlösung zurücktitriert wird. Nach der Gleichung: $3\,NaBrO + 2\,NH_3 = 3\,NaBr + 3\,H_2O + N_2$ entsprechen 3 Mole Hypobromit 28 g Stickstoff oder 1 ml 1 n NaBrO-Lösung entspricht 4,667 mg Stickstoff. Das Verfahren kann für Einwaagen von 0,2 bis 200 mg Substanz angewendet werden. 5 μg Stickstoff werden bei der Titration sicher erfaßt. Das Verfahren eignet sich für alle Stoffe, für welche die Kjeldahl-Methode anwendbar ist. Bei Nitro-, Nitroso-, Azoxyverbindungen und Phenylhydrazinen ist also hier wie dort eine Vorbehandlung durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor notwendig. — *Ausführung.* Man schließt eine ungefähr 0,1 mg Stickstoff entsprechende Substanzmenge wie üblich mit Schwefelsäure und Katalysator auf, überführt in den Mikrodestillationsapparat, macht mit 48%iger NaOH-Lösung stark alkalisch, fügt 2 bis 4 ml 44%ige Natriumthiosulfatlösung zu und destilliert im Wasserdampfstrom, bis in der mit 10 ml 1%iger Salzsäure beschickten Vorlage 25 ml Lösung angesammelt sind. Man versetzt das Destillat mit 5 ml Hypobromitlösung (1 g NaOH + 23 g Na_2CO_3 + 0,5 ml Brom im Liter, zum Gebrauch auf das doppelte Volumen verdünnt) und fügt außerdem die vorher gesondert bestimmte Menge Pufferlösung (40 g KOH + 6 g Borsäure in 100 ml Wasser) zu, die notwendig ist, um die in der Vorlage befindlichen 10 ml 1%iger Salzsäure auf p_H 8,5—9,6 (schwach blaue Farbe von Thymolphthalein) zu bringen. Nach einigen Sekunden versetzt man mit 1 ml 20%iger KJ-Lösung und 2 ml Essigsäure (2:1) und titriert mit 0,002 n Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärke-Glykolat als Indicator. In einer Blindprobe wird der Thiosulfatverbrauch der 5 ml Hypobromitlösung festgestellt.

R. Helmers

Bestimmung von Phosphor. D. W. Brite[1] berichtet über eine *flammenphotometrische Bestimmung von organisch gebundenem Phosphor*, wobei die Strahlung bei 540 mμ mit einem Beckman-Spektralphotometer DU mit Flammenzusatzgerät 9200 und Multiplier gemessen wird. Als Standardproben werden 0,005 bis 0,04 m Lösungen von Tributylphosphat in Äthylalkohol verwendet. Die Intensitäten werden relativ zur 0,04 m Standardlösung gemessen. Die Nachweisgrenze liegt bei einer 10^{-4} m Lösung von Phosphor. Verf. bestimmte nach dieser Methode den Phosphorgehalt in 10 verschiedenen organischen Verbindungen, wobei er bei Gehalten von 10^{-2}—$4 \cdot 10^{-2}$ Mol eine mittlere Abweichung von $6 \cdot 10^{-4}$ Mol erhielt. Weiter wurde der Einfluß von Calcium, Natrium, Stickstoff, Schwefel, Chlor und Jod auf die Phosphorbestimmung untersucht, mit dem Ergebnis, daß nur durch Calcium und Natrium Störungen auftraten. Durchgeführte Reproduzierbarkeitsmessungen ergaben eine Standardabweichung zwischen 1% und 2% relativ vom Gehalt. Während anfänglich die Untersuchungen mit Kerosin als Lösungsmittel durchgeführt wurden, verwendete Verf. später Äthylalkohol, da hierin eine größere Anzahl von organischen Phosphorverbindungen gelöst wurden.

F. Rosendahl

Sauerstoff. *Zur direkten Bestimmung in organischen Substanzen* nach Schütze u. Unterzaucher geben A. Hintermaier und R. Grützner[2] einige Abänderungen an, die sich bei der Untersuchung aller Arten von organischen Verbindungen bewährt haben. Die kurzlebigen Quarzrohre ersetzten die Verff. durch Porzellanrohre, die innen und außen glasiert sind und vor der Verwendung graphitiert werden. Sie sind bis 1200° C verwendbar. Bei täglicher Benutzung haben sie eine Lebensdauer

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1815—1816 (1955). General Electric Co., Richland, Wash. (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 944—949. Henkel & Cie., Düsseldorf.

von 4 Monaten. Als Reaktionstemperatur wurde 1000° C gewählt. Zur Konstanthaltung dieser Temperatur auf ± 5° C wurde ein neuartiges Reguliergerät entwickelt. Der als Transportgas verwendete Stickstoff wird gereinigt, indem man ihn durch einen Ofen führt, der genau wie der eigentliche Analysenofen mit Ruß beschickt ist und auf 1000° C gehalten wird; anschließend wird der Stickstoff über Jodpentoxyd geleitet; die Reaktionsprodukte der Verunreinigungen werden in Natron-Asbest (CO_2), Kaliumjodid-Watte (J_2) und Phosphorpentoxyd-Bimsstein (H_2O) absorbiert. Um vom Sauerstoffgehalt der Analysensubstanz und der Höhe der Einwaage unabhängig zu werden, werden zwei Analysenöfen hintereinander geschaltet. Diese doppelte Umsetzung ist nur bei einem Sauerstoffgehalt von 50% und mehr notwendig, wird jedoch in allen Fällen angewendet, da der Sauerstoffgehalt meist unbekannt ist. Vermutet man besonders hohe Gehalte, so bettet man die Analysensubstanz in Phenanthren ein. Da die Bildung von freiem Jod aus Jodpentoxyd nicht nur vom CO-Gehalt des Reaktionsgases abhängt, haben die Verff. die gravimetrische Methode benutzt. Das CO wird dabei über CuO (300° C) zu CO_2, H_2 zu H_2O oxydiert und diese Reaktionsprodukte werden in gewogenen Absorptionsröhrchen durch Phosphorpentoxyd-Bimsstein-Natronasbest festgehalten. Es wurde festgestellt, daß durch Wägung des P_2O_5-Röhrchens (wie bei der C-H-Bestimmung) in vielen Fällen auch der *Wasserstoff* gleichzeitig mit dem Sauerstoff bestimmt werden kann; dies ist jedoch nur bei niedrigem Wasserstoffgehalt möglich (z. B. nicht bei Kohlenwasserstoffen). F. Schärtl

W. Zimmermann[1] empfiehlt den *magnetischen Transport des Substanzschiffchens bei Mi roverbrennungsmethoden*, besonders bei der *direkten Sauerstoffbestimmung* mit Gegenstromspülung. In das übliche Verbrennungsrohr (Abb. 1) kommt ein Transporthaken *b* ans Weicheisen (Draht einer Büroklammer in Z-Form). Zum Verschieben dient ein billiger Taschenmagnet *M*, dessen Polenden eng beisammenstehen. Die Polenden werden (unter Kühlung) so ausgeschliffen, daß sie sich der Rundung des Verbrennungsrohres anpassen. Beim langsamen Fortbewegen des Magneten an der Unterseite des Verbrennungsrohres schiebt der Haken das Verbrennungsschiffchen vor sich her und kann es sehr nahe an den heißen Langbrenner heranbringen. Während der Verbrennung wird der Haken in die Verschlußkappe *a* des Verbrennungsrohres zurückgezogen. Wenn das Schiffchen der Verbrennung wieder kalt geworden ist, hält man den Magneten an die Oberseite des Verbrennungsrohres, dadurch springt der Transporthaken nach oben; er wird an der Oberseite bis hinter das Verbrennungsschiffchen geführt, dort fällt er beim Entfernen des Magneten herunter. Greift man nun wieder mit dem Magneten von unten an, so kann das Schiffchen bis in die Verschlußkappe zurückgezogen und von dort entfernt werden. Da das Schiffchen mit der Einwaage bei Beginn einer neuen Verbrennung nur wenige Millimeter vom Rohreingang abgesetzt wird, kann die Gegenstromspülung auf die nächste Umgebung des Rohreinganges beschränkt werden. Die übliche Spüldauer von 5 min kann auf 30 sec verkürzt werden.

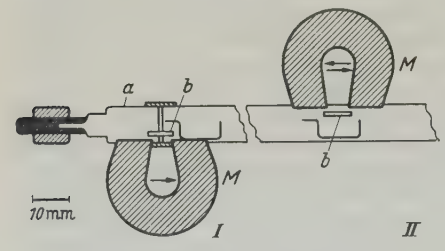


Abb. 1. Magnetischer Transport des Substanzschiffchens nach Zimmermann

H. Freytag

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 888—895. Univ. Melbourne (Australien).

T. S. Lee und R. Meyer[1] führen *die Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen* aus, indem sie die Probe mit einem Gemisch von Strontiumoxyd und Graphit unter Luftausschluß glühen. Dabei wird der gesamte Sauerstoff der Probe als $SrCO_3$ gebunden, das volumetrisch bestimmt wird. Für Substanzen, die nur H, O und C enthalten, beträgt der absolute Fehler $\pm$ 0,3%. Die meisten anderen Elemente, z. B. N, S, Halogene, stören. In Analogie zu diesem Verfahren wurde der Kohlenstoffgehalt von Hydrochinon durch Erhitzen der Substanz mit reinem $Ba(NO_3)_2$ in einer Ni-Bombe und Bestimmung des entstandenen $BaCO_3$ ermittelt. Da hier Sauerstoff (aus dem Bariumnitrat stammend) im Überschuß vorhanden ist, wird der gesamte Kohlenstoff der organischen Substanz in CO_2 (bzw. $BaCO_3$) übergeführt. — *Ausführung.* Eine 0,5—2 Millimole Sauerstoff enthaltende Probe (30—110 mg) wird mit 0,8 g einer Mischung Graphit-SrO (erhalten durch 12stündiges Glühen eines Gemisches von 12 g $SrCO_3$ und 6 g Graphit auf 1100° C im Nickeltiegel) unter möglichst vollständigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und CO_2 versetzt und in einer Ni-Bombe oder Vycor Glasröhre 3 Std auf 650° C erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt man die aus dem Wasserstoff der Probe entstandenen gasförmigen Produkte CH_4 und H_2 entweichen. Das gebildete $SrCO_3$ wird unter N_2 in einem Destillationskolben mit 20 ml ausgekochtem Wasser und 30 ml 1 n Perchlorsäure versetzt und erhitzt. Das freigewordene CO_2 destilliert in eine Mischung von 25 ml 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung + etwa 10 ml 1 m $BaCl_2$-Lösung + 25 ml ausgekochtem Wasser. Das überschüssige $Ba(OH)_2$ wird nach dem Abkühlen und nach Zugabe von 0,1 ml 0,1%iger Thymolphthaleinlösung bis zur schwachblauen Farbe mit 0,1 n Salzsäure titriert. Die Durchführung einer Blindprobe ist erforderlich.

Hildegard Pluskal

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Schwefels in einigen organischen Verbindungen versetzt man nach L. Rosenthaler[2] die wäßrige oder alkalische Lösung bzw. wäßrige Suspension der Probe mit sulfatfreier 12%iger Natriumhypochloritlösung, säuert nach 12 Std mit Salzsäure an, löst etwa entstandenen Niederschlag durch mehr Salzsäure oder durch Kochen, filtriert und fällt dann in üblicher Weise das Sulfat als Bariumsulfat. Der Schwefel ist so in *Kaliumthiocyanat, Schwefelkohlenstoff, Natriumxanthogenat, Allyl-* und *Phenylsenföl, Thiosinamin, Thioharnstoff, Propylthiouracil, Methylenblau* und *Sulfaminsäure* bestimmbar, nicht aber in Cystin, Methionin, Äthionin, Saccharin, Vitamin B, p-Toluolsulfamid, Sulfanilsäure, Sulfanilamid. Die beiden letztgenannten Stoffe liefern Farbreaktionen (farbige Ba-Niederschläge).

H. Freytag

Halogenbestimmung. E. C. Cogbill und J. J. Kirkland[3] haben die besonderen Vorzüge der Clark-Methode[4] zur *potentiometrischen Mikrobestimmung von Halogen-Ionen* an einer Silber-Silberamalgam-Elektrodenkette hervorgehoben und zur *Halogenbestimmung in organischen Substanzen* folgende Vorschrift angegeben: Säurehalogenide und Aminhydrochlorid oder ähnliche Verbindungen mit in Wasser dissoziierbaren Chlor-Ionen werden als Proben von 0,2—0,45 mg Chlorid in 5 ml 95%igem Alkohol und 0,5 ml 10%iger Schwefelsäure gelöst. An einer zu einer kleinen 2 mm starken Kugel verschmolzenen Silberelektrode wird dann gegen eine gleiche, aber zuvor amalgamierte Silberelektrode mit 0,0028 n Silbernitratlösung potentiometriert. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wird mit Zugaben von 0,01 ml nach jeweils mindestens 30 sec titriert. Im Molekül gebundenes Chlor wird entweder

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 340—349 (1955). Univ. Chicago, Ill. (USA).

[2] Pharmac. Acta Helvetiae. **30**, 282—283 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1611—1613 (1955). Univ. Charlottesville, Va. (USA).

[4] Clark, W.: J. chem. Soc. (London) **1926**, 749; Cunningham, B., P. L. Kirk and S. C. Brooks: J. biol. Chemistry **139**, 11 (1941).

mittels Natriumperoxydschmelze oder besser in 20—25 min durch katalytische Verbrennung nach PREGL im Sauerstoffstrom (5 ml/min) aufgeschlossen und das Chlor mit alkalischer Hydrazinsulfatlösung (6 ml 5%ige Natriumcarbonatlösung mit 6 Tropfen gesättigter Hydrazinsulfatlösung versetzt) reduziert. Chlorid, Bromid oder Jodid kann nach dieser Methode in Proben von 1—4 mg einfach und schnell auf 0,2—0,3% genau bestimmt werden. K. CRUSE

Nach R. BELCHER, J. E. FILDES und A. G. MACDONALD[1] kann Halogen-Ion auch im Halbmikromaßstab (5 –12,5 mg Cl) mit weniger als 1% Fehler *nach* VOLHARD *titriert* werden. Das Verfahren wird deshalb im Anschluß an die Mineralisierung zur Bestimmung der Halogene empfohlen. — *Ausführung.* Nach dem Verfahren von PEEL u. Mitarb.[2] schließt man die Substanz mit Na_2O_2 in der Halbmikro-PARR-Bombe auf und gibt zu dem angesäuerten, etwa 40 ml betragenden Inhalt der Bombe einen gemessenen Überschuß 0,02 n Silbernitratlösung. Nach Abfiltrieren des hierbei ausgefallenen Silberchloridniederschlages und etwa vorhandener Kohle spült man das Filter mit 0,05 n Salpetersäure nach und titriert Filtrat und Waschflüssigkeit nach Zusatz von 1 ml Nitrobenzol mit 0,02 n Thiocyanatlösung, wobei 1 ml gesättigte Eisenalaunlösung als Indicator dient. Behandelt man das Analysenmaterial nach W. H. RAUSCHER[3], so wird die chloridhaltige Lösung in einer Stopfenflasche mit 8 n Salpetersäure angesäuert, mit überschüssigem 0,02 n $AgNO_3$-Lösung versetzt und nach Zusatz von 1 ml Nitrobenzol wie oben zurücktitriert. F-haltige Stoffe zersetzt man nach R. BELCHER und J. C. TATLOW[4], filtriert den Bombeninhalt durch ein PREGL-Filter Nr. 1 und verdünnt das Filtrat auf 100 ml. 20 ml dieser Lösung kocht man, falls Stickstoff vorhanden war oder zum Wägen eine Gelatinekapsel verwendet wurde, mit 3 ml 100 Vol-%igem Wasserstoffperoxyd (Perhydrol) auf, gibt nach dem Erkalten 6 ml 5 n Salpetersäure zu und titriert wie oben beschrieben. In allen Fällen müssen Blindtitrationen durchgeführt werden

K. SÖLLNER

Die Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen wird von A. S. INGLIS[5] dadurch verbessert, daß nach dem Aufschluß in der PARR-bombe der oft störende große Überschuß an Alkalisalzen durch einen Ionenaustauscher entfernt wird. Nach der Zerstörung des Natriumperoxyds werden die Halogen-Ionen potentiometrisch mit einer Platinelektrode und einer Hg/Hg_2SO_4-Bezugselektrode titriert. — *Ausführung. Chlor.* Man mischt 0,8 g Na_2O_2 und 0,1 g eines Gemenges aus 2 Teilen KNO_3 und 1 Teil Rohrzucker, gibt etwa $^1/_3$ davon in die 2 ml fassende Nickelbombe, darauf 3—10 mg der Probe und dann den Rest des Gemenges. Nach dem Mischen erhitzt man die verschlossene Bombe 2½ min in der nichtleuchtenden Bunsenflamme, kühlt unter fließendem Wasser, öffnet, bringt die Bombe in ein Becherglas mit Wasser und kocht zur Zerstörung des Peroxyds 10 min unter Zusatz von Platinmohr als Katalysator. Die Lösung verdünnt man im Meßkolben auf 50 ml. — Den mit 3 n Schwefelsäure vorbehandelten Austauscher Amberlite IR 120 (H-Form) wäscht man mit 10—15 ml der alkalischen Probelösung, rührt ihn dann 5 min mit dem Rest der Lösung, gießt ab, versetzt 25 ml der Lösung mit 25 ml abs. Äthanol und titriert mit 0,005 n Silbernitratlösung potentiometrisch. — *Brom.* Nach dem analog durchgeführten Aufschluß kühlt man mit Eis, macht mit 9 n Schwefelsäure gegen Bromthymolblau eben sauer und titriert. — *Jod.* Die Auf-

[1] Chem. and Ind. **1955**, 1402—1404. Univ. Birmingham (England).

[2] PEEL, E. W., R. H. CLARK und E. C. WAGNER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 149 (1945).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 296 (1937); vgl. diese Z. **116**, 61 (1939).

[4] Analyst (London) **76**, 593 (1951); vgl. diese Z. **137**, 45 (1952/53).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 934—943. Univ. Liverpool (England).

schlußlösung säuert man ebenfalls mit 9 n Schwefelsäure an (Bromthymolblau), gibt 100 mg Hydrazinsulfat zu, kocht 10 min und titriert nach dem Abkühlen.
G. Denk

Die Halbmikrobestimmung von Fluor, Chlor und Stickstoff in organischen Verbindungen unter Benutzung von Kationenaustauschern beschreiben R. E. Banks, F. Cuthbertson und W. K. R. Musgrave[1]. Im Prinzip wird die organische Substanz mit Natrium geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser zersetzt. Nach Passieren eines Kationenaustauschers wird einerseits die Summe der entstandenen Säuren (HF und HCl) durch Titration mit Lauge, anderseits das Chlor allein fällungsmaßanalytisch bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich Fluorid. Falls Stickstoff (aber kein Sauerstoff) in der Probe vorhanden ist, bildet sich Cyanid, das nach Denigès bestimmt werden kann. — *Arbeitsvorschrift.* Man schmelzt soviel organische Substanz, daß von den zu bestimmenden Elementen etwa 10 mg vorhanden sind, mit Natrium 1—1½ Std in einer Nickelbombe. Den Unterteil der Bombe mit der Schmelze setzt man in ein Glasgefäß, das eine eingeschliffene Tropfpipette und Zu- und Ableitungsrohr trägt. Man verdrängt die Luft durch Stickstoff und zersetzt die Schmelze durch vorsichtiges Zutropfen von Wasser aus der Tropfpipette. Wenn alles zersetzt ist, bedeckt man das Nickelgefäß mit Wasser, erhitzt auf 50° C und filtriert nach dem Abkühlen durch eine Glasfritte in einen 100 ml-Meßkolben. *Wenn Chlor oder Fluor allein vorliegt,* nimmt man 10 ml der Lösung und läßt sie über eine Austauschersäule (27 × 2 cm) laufen, die mit 20 g Amberlite I. R. 120 in der H-Form gefüllt ist. Der Behälter besteht aus Polythene. Der Austauscher wird mit 250 ml 1 n Salzsäure regeneriert, wenn ihn 70 ml Lösung passiert haben. Nach Durchlauf der 10 ml Probelösung eluiert man mit 70 ml ausgekochtem Wasser während 10 min, erhitzt das Eluat kurz zum Sieden und kühlt sofort, dann titriert man mit 0,02 n NaOH-Lösung gegen einen Mischindicator aus Methylrot und Bromkresolgrün oder Methylrot-Methylenblau. *Wenn Chlor und Fluor vorhanden sind,* arbeitet man wie eben beschrieben, läßt dann eine 2. Portion von 10 ml der Probelösung über den Austauscher laufen, neutralisiert dann mit der zuerst ermittelten Menge NaOH und dampft ein, bis etwa 2 mg Cl in 10 ml vorhanden sind. Diese Lösung titriert man mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung unter Benutzung von 10 Tr. Dichlor-R-fluorescein (0,1 g in 100 ml 70%igem Alkohol) als Indicator. Man kann Chlor auch nach der Neutralisation durch Titration mit Quecksilberoxycyanidlösung nach R. Belcher, A. M. G. MacDonald und A. J. Nutten[2] bestimmen. — *Wenn Chlor, Fluor und Stickstoff* vorhanden sind, Sauerstoff aber abwesend ist, nimmt man zur Bestimmung des Cyanids 25 ml der obigen Lösung, versetzt mit 7 ml 6 n Ammoniaklösung und 2 Tr. 0,1 n KJ-Lösung und titriert mit Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung. Zur Bestimmung von Chlorid und Fluorid versetzt man 10 ml der obigen Lösung mit 3 ml 0,1 m wäßriger Formaldehydlösung, läßt 30 min stehen, wäscht dann durch die Austauschersäule und arbeitet wie schon beschrieben. Man führt mit der Formaldehydlösung eine Blindbestimmung durch, da sie merkliche Mengen Ameisensäure enthalten kann.
Barbara Grüttner

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die Emissionsspektroskopie organischer Substanzen mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung legen H. Schüler und L. Reinebeck[3] im Anschluß an frühere Untersuchungen[4] wichtige neue Ergebnisse vor. Die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 442—448 (1955). Univ. Durham (England).
[2] Mikrochim. Acta **4**, 104 (1954); vgl. diese Z. **145**, 363 (1955).
[3] Spectrochim. Acta **6**, 288—301 (1954). Max-Planck-Ges. Hechingen.
[4] Schüler, H.: Spectrochim. Acta **4**, 85 (1950).

Leuchtanregung der dampfförmigen organischen Substanz erfolgt in einem Entladungsrohr, gleichzeitig mit Helium oder anderen Edelgasen. Durch Variation des Mischungsverhältnisses können die Anregungsbedingungen von den relativ höchsten Energien von 20 und 25 eV, die zu den Anregungszuständen und der Ionisierungsgrenze in der nahezu reinen He-Entladung (1:30) gehören, bis zu den entsprechenden Werten von 5 und 9,2 eV bei organischen Molekeln, z. B. Benzol (Mischung 1:1) schrittweise geändert werden. Bei höheren Energien beobachtet man aber nicht, wie erwartet, Übergänge zwischen höher angeregten Elektronenzuständen, hier treten vielmehr neue Spektren auf, die auf den Zerfall der angeregten Molekeln in größere Bruchstücke hinweisen. Hierbei lassen sich verschiedene Deutungsmöglichkeiten erkennen: Leuchten der vielatomigen Bruchstücke oder freien Radikale oder Bildung neuer Substanzen mit charakteristischen Spektren. Nach Untersuchungen an H_2O- und D_2O-Dampf besteht auch die Möglichkeit der Bildung von negativen Ionen in der Glimmentladung. Unter Umständen können hier auch Verstärkungseffekte auftreten, durch die die Spektren von Fremdsubstanzen so verstärkt werden, daß es z. B. möglich war, noch *Spuren von Benzaldehyd* in einem Mischungsverhältnis von $1:10^6$ *in Benzol bzw. Toluol* nachzuweisen. J. VAN CALKER

Einige Verbesserungen von Nachweisen in der organischen Tüpfelanalyse werden von F. FEIGL und C. STARK[1] beschrieben. 1. *Zum Nachweis von Alkoholen* wird die Reaktion von F. BUSCARONS, J. MARÍN und J. CLAVER[2] angewendet: 1 Tr. der Probe in Wasser, Benzol oder Toluol wird in einer Mikroeprouvette mit 4 Tr. Vanadiumoxinatlösung versetzt und unter zeitweiligem Schütteln auf 60° C erwärmt. Nach 2—8 min kann man einen Umschlag nach Rot beobachten. Bei kleinen Mengen Alkohol wird eine Blindprobe empfohlen. Die Nachweisgrenze beträgt bei den meisten Alkoholen 10—20 μg. Die Alkoholsäuren (Wein-, Citronen-, Mandelsäure) geben die Reaktion nicht. — *Reagenslösung.* 1 ml $NaVO_3$-Lösung mit 1 mg V und 1 ml 2,5%ige Oxinlösung in 6%iger Essigsäure werden vermischt und mit 30 ml Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung ist einen Tag haltbar. 2. *Chloral* wird in einer Mikroeprouvette mit Zn und verdünnter Schwefelsäure zu CH_3CHO reduziert. Auf das offene Ende legt man ein Stückchen Filterpapier, das vorher mit einem Tropfen einer frisch bereiteten Mischung von gleichen Teilen 5%iger Nitroprussidnatriumlösung und 20%igem Piperidin (oder Morpholin) befeuchtet ist. Beim Erwärmen im Wasserbad entsteht innerhalb weniger Minuten ein blauer Fleck auf dem gelben Papier. Die Nachweisgrenze beträgt 10 μg Chloral. Die Überführung von Chloral in Acetaldehyd kann auch durch 0,05—0,07 g Rongalit erfolgen. 3. *Zum Nachweis von Salicylalkohol* wird 1 Tr. der akoholischen Lösung in einer Mikroeprouvette mit einigen Zentigrammen MnO_2-Paste versetzt, die man durch Erwärmen von Mn^{2+}-Salzlösung mit NaOBr erzeugt. Das offene Ende der Eprouvette verschließt ein Stückchen Filterpapier, das mit Hydrazinacetatlösung (10 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ + 10 g CH_3COONa in 100 ml Wasser) befeuchtet ist. Man erhitzt 5 min bei 240—250° C, wobei infolge Bildung von Salicylaldazin ein im UV-Licht gelbgrün fluorescierender Fleck auf dem Filter entsteht. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,5 μg Salicylalkohol. 4. *Salicin* spaltet beim trockenen Erhitzen Salicylaldehyd ab, der wie unter 3. für Salicylalkohol beschrieben nachgewiesen werden kann. 3 μg Salicin sind noch nachweisbar. 5. *Natriumsulfoxylat* und seine organischen Derivate spalten beim Erhitzen H_2S ab. Zum Nachweis erhitzt man eine kleine Menge der festen Probe im Glycerinbad auf 270—280° C und weist H_2S durch Pb-acetatpapier am offenen Ende der Eprouvette nach. 6. *Zum Nachweis reduzierender organischer Substanzen* läßt man die Substanz in

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 996—1003. Minist. da Agricult., Rio de Janeiro.
[2] Anal. chim. Acta **3**, 310, 417 (1949); vgl. diese Z. **130**, 369 (1949/50); **131**, 149 (1950).

sodaalkalischer Lösung mit einer 5%igen benzolischen Lösung von o-Dinitrobenzol reagieren. Nach Verdampfen des Benzols entsteht innerhalb von 5 min eine Violettfärbung. Formaldehyd reagiert erst bei 4—5 min langem Erwärmen.

HILDEGARD PLUSKAL

Die Wirkung der Schwefelsäure bei Farbreaktionen organischer Verbindungen besteht meist in Solvation, Dehydrierung, Kondensation oder Oxydation. F. FEIGL und R. MOSCOVICI[1] weisen aber nach, daß die Schwefelsäure bei höherer Temperatur mitunter auch wasserabgebend und dadurch hydrolysierend wirken kann. Darauf ist z. B. die Farbreaktion zurückzuführen, die eintritt, wenn man *Monochloressigsäure* mit Schwefelsäure und Chromotropsäure auf 170° C erhitzt. Monochloressigsäure wird durch das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser zu Glykolsäure hydrolysiert, die ihrerseits bei der angegebenen Temperatur sofort unter Bildung von Formaldehyd, H_2O und CO weiter zerfällt. Das Wasser kehrt in den ersten Prozeß zurück. Der Formaldehyd gibt mit der Chromotropsäure die Violettfärbung. Die Empfindlichkeit des letzten Nachweises ist um so größer, je konzentrierter die verwendete Schwefelsäure ist, da diese hier kondensierend und oxydierend wirkt. Ähnlich wie Monochloressigsäure verhalten sich viele andere Verbindungen, z. B. *Phenoxyessigsäure, Hexamethylentetramin, andere Arzneimittel wie Neosalvarsan, Myosalvarsan, Bilamid, Sulphoxonnatrium, Aminopyrin,* ferner *Methylenäther von o-Phenolen*[2]. *Glykolsäure* zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure schon bei 100° C und kann so neben Monochloressigsäure nachgewiesen werden (Empfindlichkeit 1 μg). Erhitzt man weiter auf 170° C, so gelingt der Nachweis der Monochloressigsäure. — *Arbeitsweise beim Nachweis der Monochloressigsäure.* In einem Mikroreagensglas wird ein winziger Kristall von Monochloressigsäure oder 1 Tropfen ihrer wäßrigen Lösung 30 min lang auf 105° C erwärmt, danach mit 1 oder 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Einige Körnchen Chromotropsäure werden hinzugefügt und nun wird auf 170° C erhitzt. Je nach Menge der Monochloressigsäure erscheint eine mehr oder weniger intensiv violette Färbung. Das Erhitzen kann auch in einem Gasentwicklungsapparat durchgeführt werden, wie er allgemein für Tüpfelanalysen verwendet wird. Der Formaldehyd wird dabei in der Gasphase durch Kontakt mit konzentrierter Schwefelsäure, in der etwas Chromotropsäure enthalten ist, nachgewiesen. Die Erfassungsgrenze ist 5 μg Monochloressigsäure, die Grenzkonzentration beträgt 1:10000. K. MACHNER

Anwendung der Cerimetrie in der organischen Mikroanalyse. T. TAKAHASHI, K. KIMOTO und H. SAKURAI[3] berichten über Versuche zur cerimetrischen Bestimmung einer Reihe organischer Verbindungen. Im allgemeinen versetzte man die Lösung (2 ml) von mehreren Milligrammen der zu prüfenden Substanz mit einem Überschuß (80—200 ml) an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung in 2—3 n Schwefelsäure, erhitzte am Rückflußkühler und entnahm von Zeit zu Zeit Proben, in denen der noch vorhandenen Cer(IV)-rest durch Titration mit 0,1 n $FeSO_4$-Lösung bestimmt wurde. Dies wurde fortgesetzt, bis kein wesentlicher Mehrverbrauch an Oxydationsmittel mehr eintrat. Nur in Ausnahmefällen ergab sich dabei eine einfache stöchiometrische Beziehung zwischen der zu oxydierenden Substanz und dem Oxydationsmittel. Nachstehend sind die untersuchten Substanzen angeführt; in Klammern ist die Anzahl Atome Sauerstoff beigefügt, die je Mol Substanz zur Oxydation verbraucht wurden. *Methanol* (2,0), *Äthanol* (3,5), *n-Butanol* (5,5 und 6,2) (Erhitzungsdauer mehrere Stunden); *d-Mannit* (6,6), *d-Sorbit* (12,4), *Inosit* (9,2), *Pentaerythrit* (9,4), (Erhitzungs-

[1] Analyst **80**, 803—806 (1955). Minist. da Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien).

[2] FEIGL, F., u. L. HAINBERGER: Mikrochim. Acta **1955**, 806; vgl. diese Z. **150**, 433 (1956).

[3] Rep. of the Inst. of indust. Sci. Univ. Tokyo **5**, (Nr. 6) 121—148 (1955).

dauer 20—40 min); *Hydrochinon* (7,85), *Brenzcatechin* (10,6), *Resorcin* (13,0), (Erhitzungsdauer 20—40 min); *Phenol* (9,2) (Erhitzungsdauer wenigstens 40 min); *Phloroglucin* (8,4), *Pyrogallol* (9,2) (Erhitzungsdauer wenige Minuten). — *Aminosäuren* wurden zunächst durch Kochen mit wenigstens 7 Molen $NaNO_2$ in 0,4—1 n schwefelsaurer Lösung in die entsprechenden Oxysäuren übergeführt, auf die man dann die Cer(IV)-lösung einwirken ließ. Ergebnisse: *Glycin* (1,23), *Alanin* (2,86), *Glutamin* (4,75), *Arginin* (3,14), *Cystin* (9,24), *Thioharnstoff* (3,50). — *Aromatische Amine* lassen sich zum Teil schon bei Raumtemperatur mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung potentiometrisch titrieren. Bei Siedetemperatur geht die Oxydation weiter und es wurden verbraucht: *α-Naphthylamin* (8,14), *β-Naphthylamin* (10,14), *o-Aminophenol* (8,08), *p-Aminophenol* (7,87), *Anilin* (9,08), *Natrium-p-phenylendiaminsulfonat* (8,06). — *Hochmolekulare Kohlenhydrate. Natriumalginat* kann nach dem von A. Gädeke[1] angegebenen Verfahren bestimmt werden. Der Zusatz von Ag_2SO_4 als Katalysator erübrigt sich, wenn man 15 min unter Rückfluß kocht. Man verbraucht 8,4 Atome O je Mol Uronsäure oder Hexose in den Polymeren. Die Analysenfehler sind kleiner als 2%. Weiter wurden untersucht *Agar-Agar* (6,4), *lösliche Stärke* (7,1), *C.M.C.* (3,5).

Coulometrische Titrationen wurden unter Verwendung des Apparates von W. N. Carson[2] durchgeführt, verschiedene Einflüsse auf die Analysenergebnisse (von Hydrochinon) untersucht und u. a. festgestellt, daß gutes Rühren der Flüssigkeit, am besten mit magnetischem Rührer von großer Bedeutung ist. Optimale Bedingungen für die *Hydrochinonbestimmung* (mit maximal 5% Fehler) sind: 10 ml 0,022 n Cer(III)-sulfatlösung werden mit 1,5 n Schwefelsäure auf 50 ml gebracht, mit 1—2 ml Hydrochinonlösung ($2—17 \cdot 10^{-6}$ Äquiv. enthaltend) versetzt und coulometrisch mit einem Platinblech (20×20 mm) als Anode bei einer Stromstärke von 1—3 Milliamp. titriert. 1 ml 0,01 m Hydrochinonlösung verbraucht 1,93 Coulomb zur Oxydation. Die Cerlösung kann zu mehreren Titrationen nacheinander verwendet werden. Ähnliche Bedingungen gelten für die Bestimmung von *p-Aminophenol*. — Schwer oxydierbare Stoffe, wie *Oxalsäure* oder *β-Naphthylamin* können bestimmt werden, indem man einen Überschuß an elektrolytisch erzeugter Cer(IV)-lösung vorlegt, kocht und den verbliebenen Cer(IV)-rest mit coulometrisch gebildetem Eisen(II)-salz zurücktitriert. Bei der β-Naphthylaminbestimmung muß die Cerlösung vor einer wiederholten Benutzung durch Behandeln mit Aktivkohle von organischen Oxydationsprodukten befreit werden. Die von den Verff. verwendete Cerlösung enthielt Cer(III)-sulfat und Eisen(III)-sulfat in je 0,015 n Konzentration und war 1 n schwefelsauer. Die Stromstärke für die Oxydation und Reduktion betrug 5 Milliamp. Es wurden 100 ml der Ce^{III}-Fe^{III}-Lösung und 1—2 ml 0,0006 —0,0025 m Oxalsäure- bzw. β-Naphthylaminlösung angewendet.

A. Kurtenacker

Absorption organischer Dämpfe durch wasserfreies Magnesiumperchlorat. Nach A. L. Bacarella, D. F. Dever und E. Grunwald[3] werden die Dämpfe vieler, meist polarer Verbindungen (z. B. Methanol, Alkohol, Aceton, Pyridin, Acetonitril, Ammoniak, Nitromethan) von Magnesiumperchlorat quantitativ absorbiert. Bei Dioxan und Chloroform verläuft die Absorption nicht quantitativ. Ein mit den organischen Dämpfen gesättigtes inertes Trägergas wird mit einer Geschwindigkeit von 2 l/Std bei 1 at durch einen 50 g $Mg(ClO_4)_2$ enthaltenden Nesbitt-Absorptionsapparat getrieben und die Gewichtszunahme bestimmt. Trotzdem während 4jähriger Untersuchungen keine Explosion des $Mg(ClO_4)_2$ auftrat, wird doch zur Vorsicht gemahnt. Zimmertemperatur soll nicht überschritten werden. Das verbrauchte $Mg(ClO_4)_2$ soll nicht aufgearbeitet werden.

H. Pluskal

[1] Diese Z. **131**, 428 (1950).

[2] Analyt. Chemistry **22**, 1565 (1950).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1833 (1955). State Univ., Tallahassee, Fla. (USA).

Um kleine Mengen Wasser in organischen Flüssigkeiten nachzuweisen, gibt F. Nesh[1] zur Mischung aus 1 Volumenteil der Probe und 2 Volumenteilen CCl_4 etwa 10 mg trockenes, wasserlösliches Methylenblau. Durch den Tetrachlorkohlenstoff wird die Löslichkeit des Wassers vermindert und es scheidet sich in Tröpfchen aus, in denen sich das Methylenblau, welches auf der Oberfläche als braunes Pulver liegt, mit tiefblauer Farbe löst. 0,03 mg H_2O können noch erkannt werden. Bei weniger als 0,1 mg muß kräftig gerührt werden. — Man kann auch Streifen aus einem geeigneten Material mit trockenem Methylenblau imprägnieren und diese in die zu untersuchende Flüssigkeit oder in das Gas bringen. G. Denk

Über die Bestimmung organischer Basen in Form ihrer Jodowismutate hat B. Buděšínský[2] Untersuchungen angestellt. Quantitative Fällungen als Jodwismutate geben die Salze tertiärer Amine, quartärer Ammoniumbasen und der analoge Sulfonium-, Phosphonium- und Arsoniumbasen mit Ausnahme der Verbindungen, die außer den basischen auch saure Gruppen im Molekül enthalten. [Das Verhalten von 50 verschiedenen Verbindungen gegenüber dem Fällungsreagens (Dragendorff-Reagens) ist in der Originalarbeit in einer Tabelle zusammengestellt.] Die Fällungen geschehen aus sauren Lösungen ($p_H < 4{,}5$), um die Hydrolyse des Jodwismutats zu vermeiden. Die Niederschläge haben nur zum Teil definierte Zusammensetzungen; mitunter enthalten sie wechselnde Mengen des Jodids der Base. Die Mitfällung des Jodids kann verhindert werden, wenn man die freie Jodowismutsäure an Stelle ihres Kaliumsalzes als Fällungsreagens verwendet. Bei den quantitativen Bestimmungen wird die zu prüfende Lösung mit einem gemessenen Reagensüberschuß versetzt, der Niederschlag wird abfiltriert, im Filtrat wird der Wismutüberschuß durch Titration mit Komplexonlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung bestimmt. Die Titration kann bei p_H 4,5 in Gegenwart reichlicher Mengen Acetat-Ionen scharf durchgeführt werden. Bei den Bestimmungen von *Coffein* (1), *Hexamethylentetramin* (2), *Succinylcholinjodid* (3), *Amidopyrin* (4), *Thiospasmin* (5), *8-Methylcoffein* (6), *Codeinphosphat* (7), *Flaxedil* (8), *Antipyrin* (9), *Pentamethylenpyrrolidiniumbitartrat* (10), *P-Thiospasmin* (11) betrugen die maximalen Abweichungen von den Sollwerten etwa $\pm$ 1% relativ. Die Niederschläge der Verbindungen 1, 4, 5, 6, 9, 11 entsprechen der Formel: (Base) $[BiJ_4]$; bei 2 lautet die Zusammensetzung $(Base)_2[BiJ_4 \cdot J]$, bei 3 und 10 $(Base)_3[(BiJ_4)_4J_2]$, bei 7 und 8 $(Base)_3[(BiJ_4)_2\,J]$. — *Ausführung. Bestimmung von Basen mit löslichen Jodiden.* Man löst 1—1,5 mÄquiv. der Base oder ihres Salzes im 50 ml-Meßkolben in 20 ml Wasser und versetzt mit 5 ml 20%iger KJ-Lösung, 2 ml konz. Salzsäure und genau 10 ml 0,25 m Kaliumjodowismutatlösung (500 g Kaliumjodid + 78,6 g Wismutchlorid im Liter). Nach dem Auffüllen mit Wasser zur Marke filtriert man, versetzt 25 ml Filtrat mit etwa 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung (um etwa vorhandenes freies Jod zu reduzieren) 10 ml Acetatpuffer p_H 4,5 (150 g Natriumacetat + 150 ml Eisessig in 500 ml) und titriert mit 0,05 m Komplexonlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Ein Blindversuch wird parallel ausgeführt. — *Bestimmung von Basen mit unlöslichen Jodiden* (Verbindungen 5, 9, 11). Man löst 1—1,5 m Äquiv. Probe im 50 ml-Meßkolben in 20%iger Essigsäure, versetzt mit 10 ml 0,25 m Jodowismutsäurelösung (58,25 g Bi_2O_3 + 300 ml farbloser 57%iger Jodwasserstoffsäure [D 1,7] im Liter), ergänzt mit 20%iger Essigsäure zur Marke und titriert 25 ml des Filtrates nach Zusatz von 10 ml 20%iger Natriumacetatlösung und 1 ml Thiosulfatlösung. — *Bestimmung von Coffein und 8-Methylcoffein neben anderen Basen* (*Amidopyrin, Antipyrin, Chinin* usw.), sowie neben Phenacetin, Barbituraten,

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1842—1843 (1955). Brooklyn 6, N. Y. (USA).

[2] Chem. Listy **49**, 1524—1531 (1955) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 146—154 (1956). Forsch. Inst. f. Pharm. u. Biochem., Prag.

Citraten, Salicylaten usw. in pharmazeutischen Zubereitungen. Man fällt zunächst die begleitenden Basen als Jodomercurate, wobei Coffein und 8-Methylcoffein in Lösung bleiben. Diese werden im Filtrat als Jodowismutate bestimmt. — Man löst die 100—300 mg Coffein oder 8-Methylcoffein und nicht mehr als 500 mg andere Basen enthaltende Probe im 50 m-Meßkolben in 30 ml Wasser, versetzt mit 10 ml 0,25 m Jodomercuratlösung (56,8 g HgJ_2 + 100 g KJ in 500 ml) und 1 ml konz. Salzsäure, ergänzt mit Wasser zur Marke und filtriert. Zu 20 ml Filtrat gibt man genau 5 ml 0,25 m Jodowismutatlösung, ergänzt zur Marke, filtriert, versetzt 10 ml des neuen Filtrats mit 1 ml Thiosulfatlösung und 5 ml Acetatpuffer (p_H 4,5) und titriert mit 0,05 n Komplexonlösung. A. Kurtenacker

Hochfrequenztitrimetrische Bestimmungen organischer Basen, sowie von Phenolen und Enolen hat E. S. Lane[1] durchgeführt unter Anwendung des von J. P. Dowdall, D. V. Sinkinson und H. Stretch[2] angegebenen und etwas verbesserten Titriergeräts, das nach dem Meßprinzip von F. W. Jensen und A. L. Parrack[3] aufgebaut ist. Insbesondere wird eine verbesserte kapazitive Zelle verwendet, so daß zur Analyse nur noch 35 ml benötigt werden. Titriert wurden: *Benzidin, Dekamethylen- und Hexamethylen- bis -pyridinnitrat, Pyridin und Phenacin* in Eisessig mit Überchlorsäure (0,1 m), sowie über 30 verschiedene Basen, *Tetraammoniumsalze, Phenole* und verwandte Verbindungen mit Natriummethylat (in Benzol) in Äthylendiamin. Wird zum Ausgleich eines etwaigen Säuregehaltes in Äthylendiamin mit Blindproben verglichen, so beträgt der maximale Fehler ± 2%. Bei Titration von Pyridin und Phenacin in Eisessig werden zeitabhängige Einstellungen der Anzeige beobachtet, so daß dann mit Zugabe in bekannten gleichmäßigen Zeitabständen von 30—40 sec gearbeitet werden soll. Die Ergebnisse sind eingehend diskutiert und mit den Messungen von C. W. Pifer und E. G. Wollish[4] verglichen. K. Cruse

Die Methoden zur Bestimmung des Sättigungsgrades organischer Verbindungen beschreibt R. R. Allen[5] zusammenfassend. Es sind dies: 1. Anlagerung von Halogen mit Angabe der Jodzahl, 2. Hydrierung mit Angabe des verbrauchten Volumens an H_2 oder Änderung des Brechungsindexes der Verbindung, Messung vor und nach der Hydrierung, 3. Messung der Dielektrizitätskonstante eines Öles, die in weiten Grenzen der Jodzahl proportional ist, 4. Bestimmung des Verhältnisses H zu anderen Elementen durch β-Strahlen. Der Fehler beträgt 2,5 Jodzahleinheiten. Zur Feststellung der Lage der Doppelbindungen dient die Untersuchung der Oxydationsprodukte (Oxydationsmittel meist Ozon), die entweder nach klassischen Methoden isoliert und nachgewiesen oder unter Verwendung chromatographischer Methoden identifiziert werden. — Die Brauchbarkeit aller beschriebenen Verfahren und die Grenzen ihrer Anwendbarkeit werden eingehend behandelt. H. Pluskal

Vinylverbindungen lassen sich polarographisch bestimmen, wenn nach Sh. Usami[6] in Tetramethyl- oder Tetrabutyl-ammoniumchloridgrundlösung gearbeitet wird. Vinylacetat, Vinylbutylat und Vinylbenzoat in 10^{-2} bis 10^{-3} m Lösung lassen sich

[1] Analyst (London) **80**, 675—681 (1955). Atom. Energy Res. Establ. Harwell, Berks. (England).

[2] Analyst (London) **80**, 491 (1955); vgl. diese Z. **150**, 202 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **18**, 595 (1946).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

[5] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 671—674 (1955). Armour and Comp. Chicago.

[6] Jap. Analyst **4**, 424—426 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toyama Plant, Kurashiki Rayon Co., Ltd. (Japan).

über den durch Hydrolyse mit Tetramethylammoniumhydroxyd (0,025 m) gebildeten Acetaldehyd bestimmen. Die Halbstufenpotentiale von α-Methylstyrol, Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat liegen bei — 2,50, — 2,42, — 2,14 und — 2,06 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Die Stufenhöhen sind der Konzentration proportional. K. Cruse

Über polarographische Studien an Allylhalogeniden berichten A. Kirrmann und M. Peter[1]. Werden Allylbromid bzw. Methylallylbromid in gepufferter Lösung und mit Gelatinezusatz polarographiert, so erhält man Polarogramme, die eine sehr ausgeprägte reine Diffusionsstromstufe und eine kleinere vorgelagerte Stufe zeigen, die von der Höhe der Hg-Säule unabhängig, stark temperaturabhängig (8,5% je Grad) und daher keine Diffusionsstromstufe ist. Die ausgeprägte Stufe bei Allylbromid von $E_{1/2}$ = —1,18 V bei p_H 5 wird nach —1,27 V bei p_H 9,3 verschoben. Bei Methylallylbromid liegt die Stufe nur wenig positiver. Die Stufenhöhe ist der Konzentration in 10^{-3} m Lösungen einigermaßen proportional. Untersuchungen in Methylallylbromidlösungen, deren Gehalt an Dioxan systematisch von 2 auf 65% heraufgesetzt wurde (der scheinbare p_H-Wert in Citratpufferlösung steigt dabei von 6,15 auf 7,50), zeigten eine Verschiebung des Halbstufenpotentials von —0,67 auf —1,26 V, begleitet von einer anomalen Erhöhung des Diffusionsstroms von 0,58 auf 2,9 μA/10^{-3} Mol. Auch ein Alkoholgehalt von 50% bewirkt eine ähnliche Erhöhung. In Allylbromidlösungen sind die Erscheinungen dieselben, die Unterschiede zwischen Dioxan- und Alkoholbeimischung aber noch größer. Die Vorstufe bei 0,15 V wird im p_H-Bereich 2—5,5 nicht verschoben, liegt in neutralen Lösungen bei 0,08 V als Minimum und erreicht mit steigendem p_H-Wert wieder 0,15 V. Die Höhe ist für Methylallylbromid der Konzentration proportional, sie hängt aber im Bereich $2 < p_H < 6$ vom p_H-Wert ab. Die Höhe der Allylbromidvorstufe ist p_H-unabhängig. Auch die Vorstufe wird durch das Lösungsmittel beeinflußt. K. Cruse

Untersuchungen über die Ultrarot-Absorptionsspektren von Ozoniden einiger Ester haben E. Dallwigk und E. Briner[2] angestellt. Es wurden redestillierte Proben von Äthylacrylat, Methylacrylat, Chlormethylacrylat, Methylfumarat und Äthylcinnamat in einer Konzentration von 0,3—1 m Lösung in Tetrachlorkohlenstoff verschieden starker Ozonisation unterworfen und die Messungen im Perkin-Elmer-Ultrarotspektrophotometer mit Natriumchlorid bzw. Calciumfluoridprisma durchgeführt. Die Absorptionsspektren der angeführten Lösungen wurden vor der Ozonisation, bei 20—30%, bei 50—55% und bei 90—95% Ozonisierung aufgenommen. Die typische Bande für die Ozonisierung der Ester erscheint bei 17,5 bis 18,0 μ und ist stark von der prozentualen Höhe der Ozonisation abhängig.
H. Pohl

Über eine rasche Bestimmung von Acetylenwasserstoff mit konz. Silbersalzlösungen berichten L. Barnes jr. und L. J. Molinini[3]. Bei der Reaktion mit 2 bis 3,5 m $AgNO_3$- oder $AgClO_4$-Lösungen entstehen nach der Gleichung $C_2H_2 + 8\ AgNO_3 = Ag_2C_2 \cdot 6\ AgNO_3 + 2\ HNO_3$ eine lösliche Komplexverbindung und eine äquivalente Menge freier Säure, welche mit Lauge titriert werden kann. Halogene und Aldehyde stören nicht. — 40 ml der Silbernitrat- oder -perchloratlösung werden mit 0,1 n Säure oder Lauge gegen Methylpurpur neutralisiert und mit etwa 2—3,5 Milliäquivalent der Acetylenverbindung versetzt. Die Lösung wird hierauf mit 0,1 n carbonatfreier Natronlauge titriert, bis sie im durchfallenden Licht

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 804—806 (1954).

[2] Helv. chim. Acta **37**, 620—626 (1954). Univ. Genf (Schweiz).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1025—1027 (1955). Air Reduction Co., Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

grün erscheint. Silberhalogenide werden vorher abfiltriert. Saure oder basische Verunreinigungen und ebenso Verbindungen mit funktionsfähigen Gruppen werden gesondert bestimmt und in Abzug gebracht. — Ist die Probe gasförmig, so wird ein entsprechendes Volumen abgemessen und mit der Silbersalzlösung zur Reaktion gebracht; eine dafür geeignete Apparatur wird beschrieben. G. DENK

Eine verbesserte Methode für die Bestimmung von Alkoxylgruppen wird von W. KIRSTEN und S. EHRLICH-ROGOZINSKY[1] beschrieben. Die Umsetzung mit Jodwasserstoffsäure erfolgt in einem mit Schliffstopfen verschlossenen kleinen Gefäß, wobei dem Reaktionsgemisch Phenol als Lösungsmittel für die meisten organischen

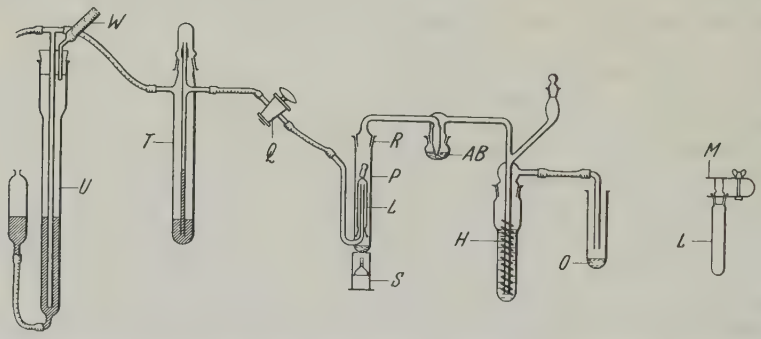


Abb. 1. Apparat zur Alkoxylbestimmung nach KIRSTEN u. Mitarb. *O* Natriumacetat-Ameisensäuregemisch. *T* Strömungsmesser. *U* Druckregulator. *W* Trockenrohr mit Jod, adsorbiert an Kohle. Weitere Bezeichnungen s. Text

Verbindungen und etwas Propionsäure als Mittel zur Mischung mit der Jodwasserstoffsäure zugesetzt werden. Zugabe von rotem Phosphor verhindert die Bildung von freiem Jod und sichert quantitative Reaktion auch in Gegenwart großer Mengen oxydierender Agentien und bei Untersuchung schwefelhaltiger Substanzen. Mit gutem Erfolg können selbst sehr flüchtige und sehr schwer lösliche Substanzen analysiert werden. Für Isopropoxylverbindungen eignet sich die Methode schlecht. Da viele Proben gleichzeitig analysiert werden können, kann ein Analytiker bei Benutzung mehrerer Destillationsapparate eine große Zahl Analysen täglich ausführen. — *Reaktionsgemisch.* Man kocht ein Gemisch von 2 g rotem Phosphor, 60 g Phenol, 100 g Jodwasserstoffsäure (D 1,70) und 5 ml Propionsäure im N_2-Strom 30 min unter Rückfluß, dann 15 min, nachdem man den Kühlwasserzufluß im Kühler abgestellt hat. Die heiße Lösung überträgt man in einen Pyrexkolben, dessen Schliffstopfen mit Siliconfett geschmiert wird. — *Alkoxylfreies Siliconfett.* Man schüttelt eine Suspension von 100 g Hochvakuum-Siliconfett in 200 ml Petroläther 3 Std lang kräftig mit 100 g Jodwasserstoffsäure (D 1,96), vertreibt dann den Petroläther und Alkyljodid durch 10stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad, wäscht das zurückgebliebene Fett zuerst gründlich mit 10%iger KJ-Lösung, dann mit Wasser und trocknet bei 120° C. — *Ausführung.* Man wägt nichtflüchtige Proben direkt, sehr flüchtige in verschlossener Capillare in das Reaktionsgefäß *L* (Abb. 1) ein, fügt 2 ml Reaktionsgemisch zu und bricht die Capillarenspitze ab. *L* verschließt man mit dem mit Siliconfett geschmierten Stopfen, den man mit der Klemme *M* fixiert, erhitzt 30 min lang in kochendem Wasserbad und kühlt dann mit Leitungswasser. Das Absorptionsrohr *H* des Destillationsapparates versieht

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 786—798. Univ. Uppsala (Schweden).

man mit 5 ml einer Lösung von 10 g Kaliumacetat in 100 ml Eisessig und 10 Tropfen Brom und den Wäscher *AB* mit 1 ml 30%iger Kaliumhydrogencarbonatlösung. Man öffnet *L* rasch und führt es so in *P* ein, wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, fügt den Stopfen zu, befestigt sofort *P* an *R*, stellt den Stickstoffstrom auf 25 ml/min ein, öffnet *Q*, entzündet den Brenner *S* und hält die Lösung 15 min lang in leichtem Kochen. Dann überträgt man den Rohrinhalt von *H* in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben, fügt 2 ml 40%iger Lösung von Natriumacetat-trihydrat und 10 Tropfen 99—100%iger Ameisensäure zu, schüttelt kräftig, versetzt nach 2 min mit 3 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und 2 ml Stärkelösung und titriert mit 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. H. Freytag

Ein Apparat für die Halbmikrobestimmung von Alkoxygruppen wird in allen Einzelheiten vom Committee on Microchemical Apparatus, Division of Analytical Chemistry, American Chemical Society[1], beschrieben. A. Kurtenacker

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Methoxyl empfehlen A. P. Mathers und M. J. Pro[2] die Hydrolyse zu Methanol, das mit Permanganat zu Formaldehyd oxydiert wird. Dieser wird nach Kondensation mit Chromotropsäure colorimetriert. Gegenüber den berechneten Werten ergeben sich Abweichungen von nur wenigen Zehntel Prozenten (absolut). Andere Alkoxy- oder Alkimidgruppen stören nicht. Dagegen stören Glykolsäure, Methyljodid und andere zu HCHO oxydierbare Stoffe. — *Ausführung.* 0,1 g Substanz wird in einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche mit 10 ml konz. Schwefelsäure nach Entstehen weißer SO_3-Nebel noch 5 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 75 ml Wasser verdünnt und das entstandene Methanol zusammen mit etwa 45 ml Wasser in eine Vorlage mit 3 ml 95%igem Alkohol destilliert und auf 50 ml mit Wasser aufgefüllt. In 1 ml davon wird dann der Alkohol durch 2 ml $KMnO_4$-Lösung (3 g $KMnO_4$ + 15 ml 85%ige Phosphorsäure auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt) zu HCHO unter Eiskühlung oxydiert. Nach 30 min zerstört man den Überschuß an $KMnO_4$ durch 0,2—0,3 g $NaHSO_3$ und setzt zu der klaren Lösung 1 ml frisch bereitete, 4%ige wäßrige Chromotropsäurelösung (4,5-Dioxy-2,7-naphthalindisulfonsäure) und langsam 15 ml konz. Schwefelsäure zu. Zur Entwicklung der Farbe setzt man die offene Flasche 30 min in ein 55—65° C warmes Wasserbad, verdünnt mit Wasser, kühlt und füllt auf 50 ml auf. Die Absorption der Lösung wird dann gegen eine Blindprobe bei 570 mμ gemessen und mit Hilfe einer Vergleichslösung ausgewertet. Die Absorption ist der Menge an Formaldehyd direkt proportional. Die Farbintensität ist aber temperaturabhängig. Deshalb müssen beide Proben bei gleicher Temperatur gemessen werden. — Für eine *Mikrobestimmung* unter Verwendung von 1 mg Probe wird das entstandene CH_3OH mit 40 ml Wasser aufgenommen, unter Rückfluß 20 min gekocht. Dann destilliert man 2 ml ab. Zur Farberzeugung werden für 1 ml davon 1 Tropfen 95%iger Alkohol und 2 ml $KMnO_4$-Lösung und nach der Zerstörung des MnO_4^--Überschusses 1 ml Chromotropsäurelösung und 6 ml konz. Schwefelsäure verwendet. Nach dem Auffüllen auf 10 ml wird die Absorption gemessen. Hildegard Pluskal

Ein Nachweis vicinaler Mercaptogruppen läßt sich nach D. H. Rosenblatt und G. N. Jean[3] auf die Reaktion mit Mangan(II)-acetat in Pyridin-Wasser gründen. Es entstehen grün bis braunorange gefärbte Komplexe, deren Farben allerdings

[1] Analyt. Chemistry **28**, 112—115 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1662—1664 (1955). Internal Revenue Service, ATTD Lab. Washington, D. C.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 951—954 (1955). Chem. Corps Medical Labs., Army Chemical Center, Md. (USA).

nicht beständig sind. Die Reaktionen sind für vicinale *Dimercaptoverbindungen* spezifisch, denn nur diese, aber nicht die außerdem untersuchten 11 verschiedenen Monomercaptoverbindungen und eine ebenfalls untersuchte nicht vicinale Dimercaptoverbindung gaben die Reaktion. Unter geeigneten Bedingungen scheint es möglich zu sein, die vicinalen Dimercaptoverbindungen auch in Gemischen mit den anderen Verbindungen nachzuweisen. — *Ausführung.* 4 ml Pyridin, 1 ml der (meist 0,012 m) Mangan(II)-acetatlösung und 1 ml der Mercaptanlösung in Isopropanol pipettiert man in dieser Reihenfolge in einen 30 ml-Becher und rührt stark um. 20 sec nach Zusatz der Mercaptanlösung füllt man das Lösungsgemisch in die Quarzküvette und liest die Absorption genau 1 min nach der Mercaptanzugabe ab. Die Blindprobe besteht aus 4 ml Pyridin, 1 ml Wasser und 1 ml Isopropanol. Der Zusatz von Wasser an Stelle der Reagenslösung ist erforderlich, weil das zunächst farblose Mangan(II)-acetat in Gegenwart von Pyridin sich färbt. Die Reaktionslösung colorimetriert man bei 490 mμ. Die für 2,3-Dimercapto-1-propanol (0,0123 m) und Reagens (0,0122 m) gefundene Linearität bei dieser Wellenlänge erwies sich als nur scheinbar, da der Komplex bei diesen Konzentrationen noch nicht vollständig ausgebildet ist. Absorptionsmaxima von 2,3-Dimercapto-1-propanol treten bei 353 und 575 mμ, ein Minimum bei 494 mμ auf. 3,4-Dimercaptotoluol besitzt Maxima bei 357 und 550 sowie Minima bei 335 und 494 mμ. H. Freytag

Zum Nachweis von Dicyan im Mikromaßstab kann nach F. Feigl und L. Haimberger[1] die von A. S. Komarowsky und N. S. Poluektow[2] angegebene Reaktion mit Oxin und KCN dienen. $(CN)_2$ gibt eine Rotfärbung. — *Ausführung.* Sehr wenig einer beim Erhitzen $(CN)_2$ entwickelnden Substanz wird in ein Mikroröhrchen gegeben, dessen Öffnung mit oxinimprägniertem Papier, das mit 1 Tropfen 25%iger KCN-Lösung befeuchtet ist, verschlossen wird. Beim Erhitzen der Substanz entsteht meist innerhalb einer Minute, je nach der Menge, ein roter oder rosa gefärbter Fleck auf dem gelben Papier. (Zur Herstellung des Oxinpapiers wird Filterpapier mit einer 10%igen ätherischen Oxinlösung getränkt und an der Luft getrocknet.) Die Nachweisgrenze liegt bei 1 μg $(CN)_2$. Die Reaktion ist für Stoffe anwendbar, die beim schwachen Erhitzen $(CN)_2$ entwickeln, z. B. für $Hg(CN)_2$ in Gegenwart von $HgCl_2$. Der Nachweis von *Cyanoferra'(III)* und *-(II)* gelingt ebenfalls befriedigend erst, wenn man die Probe vorher mit einer 0,5%igen $HgCl_2$-Lösung eindampft. Die Nachweisgrenze beträgt dann 10 μg $K_4[Fe(CN)_6]$ und 5 μg $K_3[Fe(CN)_6]$. Wird beim Erhitzen gleichzeitig Wasser frei, so kann der Nachweis infolge Hydrolyse von $(CN)_2$ ausbleiben. Die Verff. berichten über die Anwendung der beschriebenen Probe und der Beilsteinprobe (für CN^-) auf eine Reihe Substanzen. Die rote Verbindung konnte bisher nicht isoliert werden. Beim Versuch, Oxin durch ähnliche Verbindungen zu ersetzen, zeigte nur 8-Oxychinaldin eine positive Reaktion.

Hildegard Pluskal

Die volumetrische Bestimmung von Cyanat führt Sh. Takei[3] wie folgt durch: Durch Behandlung der Cyanatlösung mit Cu^{2+}-Salzen und Pyridin wird der Kupferdipyridindicyanatkomplex $[Cu(C_5H_5N)_2(CNO)_2]$ gefällt und mit Chloroform extrahiert. Im Extrakt wird Cu^{2+} volumetrisch bestimmt und der Cyanatgehalt daraus errechnet. Anwesendes NH_4^+ oder Cl^- stören nicht, CN^- darf nicht zugegen sein.

H. Pluskal

---

[1] Analyst (London) **80**, 807—811 (1955). Minist. da Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien) u. Univ. Cincinnati, Ohio (USA).

[2] Diese Z. **96**, 23 (1934).

[3] Jap. Analyst **4**, 479—481 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Tôhoku Univ.

Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff mittels der FUJIWARA-Reaktion (Rotfärbung beim Erwärmen mit Pyridin in NaOH-Lösung). L. JENŠOVSKÝ[1] berichtet über Versuche, welche beweisen, daß die häufig für die CCl_4-Bestimmung vorgeschlagene FUJIWARA-Reaktion gar nicht Tetrachlorkohlenstoff selbst erfaßt, sondern eine darin stets enthaltene, leichter flüchtige Verunreinigung, vermutlich Chloroform. Tetrachlorkohlenstoff wurde einmal unter Verwendung einer kurzen Kolonne destilliert, wobei man die in einem Bereich von 1° C übergehenden Anteile sammelte, das andere Mal destillierte man an einer sehr wirksamen Kolonne und fing die zwischen 76,5 und 76,6° C übergehende Fraktion auf. Während im ersten Fall nach Durchführung der FUJIWARA-Reaktion eine Extinktion von 10,6 gemessen wurde, ergab sich im 2. Fall nur eine Extinktion von 0,28. Je besser also der Tetrachlorkohlenstoff gereinigt ist, desto schwächer wird die FUJIWARA-Reaktion. Die Extinktionen würden $CHCl_3$-Gehalten von 0,16 bzw. 0,0046% $CHCl_3$ entsprechen. Der erste Gehalt stimmt mit dem durch Ultrarotspektroskopie festgestellten $CHCl_3$-Gehalt von Handels-Tetrachlorkohlenstoff gut überein[2]. A. KURTENACKER

Über Versuche zur Trennung und Charakterisierung von Huminsäuren durch Papierelektrophorese und Hochspannungselektrophorese haben F. SCHEFFER, W. ZIECHMANN und H. SCHLÜTER[3] berichtet. Werden Huminsäuren im Elphor-H-Gerät oder im Serva-Gerät bei p_H 8,6 in Veronalnatrium-0,1 n Salzsäure-Pufferlösung auf Sch. & Sch.-Papier 2045b der Elektrolyse bei 10 V/cm unterworfen, so

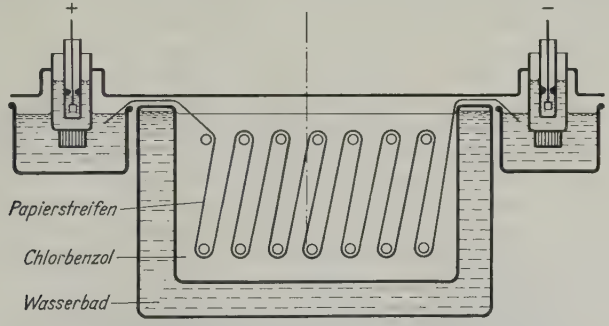


Abb. 1. Hochspannungselektrophorese nach SCHEFFER u. Mitarb.

macht sich noch eine beträchtliche Dochtwirkung des Papiers störend bemerkbar. Qualitativ werden dennoch z. B. an künstlichen Huminsäuren aus Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol oder Gallussäure (mit oder ohne N-Gehalt) deutlich getrennte Zonen feststellbar, die zwar keine Rückschlüsse auf den N-Gehalt zulassen, die aber sämtlich Grau- oder Braunhuminsäurefraktionen darstellen, wie sie auch bei der Trennung natürlicher Huminsäurenpräparate beobachtet werden und somit zur Charakterisierung der Herkunft verwendet werden können. Auch kann die Bildung von Huminsäuren aus Phenolen gut auf diese Weise verfolgt werden. Die Dochtwirkung wird bedeutungslos, sobald mit großen Feldstärken (bis 50 V/cm) nach der Anordnung von F. SCHEFFER, W. ZIECHMANN, H.-D. BECKER und H. SCHLÜTER[4] elektrolysiert wird, wie sie in Abb. 1 wiedergegeben ist. Zur Abführung

[1] Chem. Listy **48**, 1419—1421 (1954) [Tschechisch]; Coll. czechoslov. chem. Commun. **20**, 504—506 (1955). Inst. f. industr. Hygiene u. Berufskrankh. Prag.

[2] Vgl. MECKE, R. u., F. OSTWALD: Spectrochim. Acta **4**, 348 (1951); GREINACHER, E., u. F. OSTWALD, Angew. Chem. **65**, 291 (1953).

[3] Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **70**, 260—274 (1955). Univ. Göttingen.

[4] Naturwissenschaften **42**, 71 (1955).

der Stromwärme dient hierbei Chlorbenzol oder Tetrachlorkohlenstoff, mit Wasser wird außerdem temperiert. In der Regel ist dann die Zahl der erkennbaren Fraktionen gegenüber der einfachen Elektrolyse um zwei erhöht, die Versuchsdauer von 45 min auf etwa 3 min herabgesetzt. Huminsäure (Merck), die bei 10 V/cm keine Trennung erkennen läßt, wird dann in 4—5 verschiedene Fraktionen von Braunhuminsäuren aufgetrennt. Auch an Grauhuminsäurenfraktionen werden dann weitere Auftrennungen sichtbar. K. Cruse

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Literatur. K. Winterfeld und M. Rink, *Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie und Leitfaden der chemischen Arzneimittelanalyse.* Vierte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 460 Seiten mit 64 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1955. Preis geb. 22,20, DM brosch. 19,70. DM.

In der neuen Auflage[1] hat das Werk von Winterfeld eine sehr beachtliche Erweiterung und an zahlreichen Stellen auch eine weitgehende Umarbeitung erfahren. Der präparative Teil enthält viele neue Präparate, einige weniger wichtige sind gestrichen. Neu aufgenommen sind unter anderem DDT, Barbitursäure, Phthalsäurediäthylester, Isoamylnitrit, Cumarin, 2,4-Dinitrochlorbenzol, Nerolin, 4-Aminoantipyrin, Abasin, Cyanamid, Thiobarbital, Phenylsenföl usw. Von Arbeitsmethoden ist die Papierchromatographie neu aufgenommen worden. Der Leitfaden der chemischen Arzneimittelanalyse ist durch Einfügen zahlreicher neuer Arzneimittel sehr erweitert worden, weniger gebräuchliche Mittel sind auch hier gestrichen. Wie früher wird auf den sicheren qualitativen Nachweis mehr Wert gelegt als auf die quantitative Erfassung. Die Ausstattung des Buches ist gegenüber der 3. Auflage sehr anerkennenswert verbessert worden. Man kann das Buch demnach auch in der neuen Auflage bestens empfehlen. A. Kurtenacker

Eine Zusammenstellung von Literatur über papierchromatographische und zum Teil auch papierelektrophoretische Methoden für die pharmazeutische Praxis gibt H. Naumann[2]. Die Übersicht ist nach folgenden Gruppen geordnet: Pflanzliche Zubereitungen, Drogen, Morphinpräparate, Sulfonamide, Barbitursäurederivate, Lokalanaesthetica, Sympathicomimetica und Arzneimittelkombinationen.

E. Müller, Würzburg

Über die Identifizierung und die Analyse von Drogen mit Hilfe der Papierchromatographie berichten R. Paris und J.-P. Viejo[3]. Zur Untersuchung werden 0,5—1,0 g (gegebenenfalls genügen schon 0,1 g) des Probenmaterials pulverisiert und mit siedendem Methylalkohol oder Äthylalkohol von 60° C extrahiert. Störende Substanzen werden durch Extraktion mit Äthylacetat oder Chloroform entfernt. Zur Chromatographie selbst kam Whatman Nr. 1-Papier (26 × 35 cm) zur Anwendung. Die Verff. arbeiteten nach der aufsteigenden Methode nach R. J. Williams und H. Kirby[4] bei 20° C und unter Verwendung von 1—3 ml des konzentrierten Extraktes. Als Lösungsmittel wird Butanolacetat, an Wasser gesättigtes Äthylacetat

[1] Besprechung der 3. Auflage vgl. diese Z. **134**, 394 (1951/52).

[2] Pharmazie **10**, 372—379 (1955). Groß-Deuben/Sa.

[3] Ann. pharmac. franç. **13**, 424—430 (1955). Fac. Pharmacie, Paris (Frankreich).

[4] Science (Lancaster, Pa.) **107**, 481 (1948); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952); **136**, 281 (1952).

oder eine wäßrige Phenollösung empfohlen. Am zweckmäßigsten erweist sich eine Mischung nach PARTRIDGE, die aus n-Butanol-Essigsäure-Wasser (40 : 10 : 50) besteht. Die Mischungstemperatur sollte nicht über 18° C liegen. Das Trocknen wird durch einen UR-Strahler vorgenommen. Die Wahl des Entwicklers richtet sich nach der Natur der zu untersuchenden Verbindung. Zum Nachweis von Alkaloiden werden DRAGENDORFFS Reagens, für Flavone alkoholische Kalilauge oder Aluminiumchlorid, für Tannine und Phenole Eisen(III)-chlorid und ferner für Stickstoffverbindungen m-Dinitrobenzol und Pikrinsäure empfohlen. Die Verff. berichten ausführlich über die erhaltenen R_f-Werte der einzelnen Bestandteile einer zahlreichen Reihe von Drogen. DORIS HEILIGMANN

Einen zusammenfassenden Bericht über die Anwendungsmöglichkeiten der Polarographie in der pharmazeutischen Chemie gibt V. VOLKOVA[1]. Die Bestimmung der Bestandteile von Arzneimitteln erleichtert die Polarographie in vielen Fällen, da langwierige Trennungen und Extraktionen überflüssig werden; in anderen Fällen ist diese Methode die einzig spezifische. Es werden die Wichtigkeit der Puffer- und Grundlösungen erörtert und viele Beispiele angegeben (Tabletten, Drogen, Syrupe), wo die polarographische Untersuchung vorteilhaft ist (68 Literaturangaben). J. PLANK

Polarographische Bestimmung von Kupfer-Ionen in handelsüblichem Kupfer-Chlorophyllin. W. L. WUGGATZER und J. E. CHRISTIAN[2] weisen darauf hin, daß früher mitgeteilte Reduktionsstufen bei der Polarographie handelsüblichen Kupfer-Chlorophyllins[3] in ammoniakalischer Lösung bei — 0,26 und — 0,53 V als Stufen erkannt wurden, die für Kupfer-Ionen als Begleitsubstanz charakteristisch sind. Wird in 1,5 m Ammoniak-Ammoniumchloridlösung polarographiert, so treten diese Stufen bei von Kupfer-Ionen freien Kupfer-Chlorophyllin-Präparaten nicht auf. Bei Berücksichtigung eines Grundstromes kann somit schnell und einfach auf die Reinheit eines Präparates geschlossen werden. K. CRUSE

Zur Bestimmung von Quecksilberaminochlorid und Zinkoxyd nebeneinander in Salben entwickeln M. ROTT und M. NECKÁŘ[4] ein komplexometrisches Titrationsverfahren, bei welchem zunächst die Summe Quecksilber + Zink durch Zugabe eines Komplexonüberschusses und Rücktitration mit Magnesiumsalzlösung festgestellt wird. Zur austitrierten Lösung gibt man einen Überschuß an Kaliumjodid, durch den das Quecksilber unter Bildung des sehr beständigen Jodokomplexes aus seiner Komplexonbindung verdrängt wird. Das freigewordene Komplexon, das dem Quecksilber genau äquivalent ist, wird mit der Magnesiumsalzlösung titriert. In Gemischen der reinen Stoffe (ungefähr je 0,03—0,04 g $HgNH_2Cl$ und ZnO) ergaben sich bei der Hg-Bestimmung —0,4 bis + 1,4%, bei der Zn-Bestimmung etwa 0,25% betragende Fehler. In Salben sind die Fehler etwas größer (bis etwa 2%). Sulfathiazol stört nicht. — *Ausführung.* Gemische von $HgNH_2Cl$ und ZnO oder eine entsprechende Einwaage einer Salbe löst man heiß in Salzsäure und neutralisiert die Lösung mit Natronlauge. Nach Zugabe eines Überschusses an 0,1 m Komplexonlösung, der üblichen Menge Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 ml 25%iges

[1] Magyar Kémikusok Lapja **10**, 302—306 (1955) [Ungarisch]. Akad. Wiss., Prag.

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 645 (1955). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

[3] WUGGATZER, W. L., and J. E. CHRISTIAN: Science **118**, 444 (1953); J. Amer. pharmac., Assoc. sci. Edit. **44**, 30 (1955).

[4] Československ. Farmac. **4**, 69—71 (1955) [Tschechisch]. Kreis-Kontroll-Lab. der „Medika, n. p." Brünn.

Ammoniak im Liter) und des Eriochromschwarz T-Indicators titriert man mit 0,1 m Magnesiumnitratlösung ($Mg[NO_3]_2 \cdot 7\,H_2O$) bis zur weinroten Färbung. Hierauf fügt man 0,5 g Kaliumjodid zu, wobei sich die Lösung wieder stahlblau färbt; man titriert mit der 0,1 m Magnesiumlösung bis zum neuerlichen Farbumschlag in Weinrot. 0,1 ml 0,1 m Komplexonlösung entspricht 0,02521 g $HgNH_2Cl$ bzw. 0,008138 g ZnO. Z. Stejskal

Eine neue Methode zur Bestimmung des Aluminium- und Calciumgehalts in Liquor Aluminii acetici (DAB 6) wird von B. Schmitz[1] vorgeschlagen. Calcium kann mit Komplexon maßanalytisch gegen Murexid als Indicator ermittelt werden. Titration gegen Eriochromschwarz T ergibt Calcium und Aluminium zusammen, aus der Differenz errechnet sich dann der Gehalt an Al. Außerdem wird noch eine Bestimmung des Aluminiums mit Oxin beschrieben. — *Ausführung. Aluminium.* 20 g Liquor Aluminii acetici füllt man im Meßkolben auf 100 ml auf, verdünnt 25 ml davon auf 150 ml und gibt 2 ml 30%ige Essigsäure und 3 g festes Ammonium- oder Natriumacetat hinzu. Dann läßt man unter Rühren Oxinlösung zutropfen, erhitzt zum Sieden bis der Niederschlag kristallin geworden ist, filtriert heiß durch Glasfilternutsche G 4, wäscht zweimal mit 15 ml heißem, dann mit kaltem Wasser, trocknet bei 130° C zur Konstanz und wägt. — Die Oxinlösung erhält man aus 5 g 8-Oxychinolin, die mit 12 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und auf 100 ml verdünnt werden. Man neutralisiert die überschüssige Essigsäure mit konz. Ammoniak und filtriert von einer auftretenden Trübung ab. — *Calcium.* 25 g Liquor Aluminii acetici füllt man im 200 ml-Meßkolben zur Marke auf, verdünnt 20 ml davon auf 200 ml und fügt 3 ml 25%ige Salzsäure und 10 ml 5%ige Boraxlösung hinzu. Nach Zugabe von 15 ml 15%iger Natronlauge titriert man mit 0,1 m Komplexonlösung gegen Murexid als Indicator. — *Aluminium + Calcium.* 20 ml der obigen Lösung verdünnt man auf 200 ml, gibt 20 ml 0,1 m Komplexonlösung hinzu, erwärmt auf 80° C und kühlt rasch wieder ab. Dann versetzt man mit 10 ml Pufferlösung, kühlt auf 1—3° C ab und titriert mit 0,1 m $ZnSO_4$-Lösung gegen Eriochromschwarz T-Lösung zurück. G. Denk

Vergleichende Untersuchungen der Nitritbestimmungen durch Titration mit Permanganatlösung nach den in den Arzneibüchern der Länder Deutschland (DAB 6), USA (USP), England (Brit. Pharm.) und Schweiz (Pharm. Helv.) vorgeschriebenen Prüfungsmethoden haben W. Mohrschulz und K. Picha[2] durchgeführt. Die Verff. kommen zu dem Ergebnis, daß im DAB 6 der Permanganatüberschuß erhöht werden muß. Die beste Vorschrift enthält die Pharm. Helv. Alle Vorschriften unterscheiden sich lediglich in den Mengenangaben, bzw. durch direkte manganometrische Titration oder jodometrische Rücktitration des Permanganatüberschusses. K. Brodersen

Komplexometrische Bestimmung von Bromoform in Sirupen. Das von M. Šaršúnová und Čičmancová[3] angegebene Verfahren beruht auf der Fähigkeit der Silbersalze, aus ammoniakalischer Lösung von $K_2Ni(CN)_4$ eine äquivalente Menge Nickel freizumachen, die durch Komplexon III-lösung mit Hilfe von Murexid als Indicator festgestellt werden kann. Bromoform wird verseift und als AgBr gefällt. Das Silberbromid wird in Ammoniak gelöst und dann wie angegeben

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **95**, 637—640 (1955). Andreae-Noris Zahn AG., Frankfurt a. M.

[2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **95**, 1218—1220 (1955). Städt. Krankenhaus rechts der Isar, München.

[3] Československ. Farmac. **4**, 187—188 (1955) [Slowakisch]. Kreiskontrollabor. f. Arzneimittel Bratislava (ČSR).

bestimmt. Das Verfahren gibt bei Einwaagen von 10—12 mg $CHBr_3$ Resultate, die maximal um ± 0,5 % von den Sollwerten abweichen. Es wird Laboratorien empfohlen, denen keine potentiometrische Einrichtung zur Verfügung steht. — *Ausführung.* Man verseift 10 g Sirup durch 1stündiges Kochen am Rückflußkühler mit der Lösung von 1 g KOH in 10 ml Wasser + 10 ml Äthanol, säuert die erhaltene Lösung mit Salpetersäure an, fällt mit $AgNO_3$-Lösung, filtriert nach dem Erkalten und wäscht mit heißem Wasser, und falls reduziertes Silber vorhanden ist, auch mit 5%iger Salpetersäure. Dann übergießt man in einer Schale Filter + Niederschlag mit 16 ml 12,5%iger NH_3-Lösung, fügt etwa 0,3 g Kaliumcyanonickelat zu, läßt unter zeitweiligem intensivem Rühren 2 Std stehen, verdünnt auf eine Konzentration des Silbers von etwa 0,001 m und titriert nach Murexidzusatz mit 0,01 m Komplexon III-lösung bis zur bleibenden Violettfärbung. — *Zur Herstellung von* $K_2Ni(CN)_4$ versetzt man die Lösung von 20 g $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 50 ml Wasser unter Rühren mit 20 g KCN, gibt 100 ml Äthanol zu und filtriert vom ausgefallenen K_2SO_4 ab. Das Filtrat wird bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 50 ml Äthanol aufgenommen, abgesaugt und 2mal mit je 3 ml Äthanol gewaschen. Die Kristalle läßt man einige Tage an der Luft liegen, damit Reste von KCN sich in K_2CO_3 umsetzen und bewahrt dann in verschlossener Flasche auf. Z. Stejskal

Rundfilterchromatographische Trennung der organischen Säuren führten Sh. Ranjan und T. Raja Rao[1] mit Extrakten aus *Pelargoniumblättern* aus. Diese werden mit 50 Vol-%igem Alkohol ausgezogen und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Von diesen Flüssigkeiten bringt man Tropfen von 0,004 ml auf die markierten Stellen des Rundfilters. Man bereitet dieses wie folgt vor: Aus Whatman-Papier Nr. 1 schneidet man ein kreisförmiges Stück von 27 cm ⌀ aus und zeichnet zwei kleinere Kreise von je 4 u. 3,5 cm ⌀ ein. Auf dem größeren der beiden markiert man in gleichmäßigen Abständen insgesamt 16 Punkte, um die mit je 5 mm Radius Kreise gezeichnet werden, zwischen welchen man 16 radiale 2 mm × 9.5 cm-Sektoren bis zum inneren Kreis reichend ausschneidet. Die zu untersuchende Lösung bringt man auf, auf andere gekennzeichnete die Vergleichslösungen. Das Chromatogramm entwickelt man mit dem Gemisch von n-Butanol—Ameisensäure—Wasser (10 : 2 : 5) bei 30 ± 1° C 8 Std lang. Nach Markierung der Lösungsmittelfront trocknet man zuerst bei Raumtemperatur an der Luft und dann im Ofen bei 80° C 30 min lang zur Vertreibung der Ameisensäure. Man besprüht mit Bromphenolblaulösung (40 mg in 100 ml 95 Vol-%igem Äthanol), worauf die Lage der Säurezonen durch citronengelbe Färbung auf blauem Grund sichtbar wird. Die R_f-Werte sind: Fumarsäure 0,90, Bernsteinsäure 0,82, Malonsäure 0,71, Äpfelsäure 0,62, Citronensäure 0,51, und Weinsäure 0,40. H. Freytag

Eine polarographische Methode zur Bestimmung von Histidin und Histamin in pharmazeutischen Präparaten geben R. Zahradník, V. Mansfeld und B. Souček[2] an. Beide Verbindungen müssen erst mit CS_2 in die Dithiocarbaminderivate übergeführt werden, wobei Histidin β-Imidazolyl-α-dithiocarbaminpropionsäure (DTHI) und Histamin β-Imidazolyläthyl-α-dithiocarbaminat (DTHA) liefert. Histidin bzw. Histamin werden in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ m in Britton-Robinson-Puffer von p_H 9,1—9,3 mit steigender Menge einer bei 20° C gesättigten wäßrigen Lösung von CS_2 versetzt, Nach Einstellen des Gleichgewichtes bei 40° C wird die Konzentration von DTHI bzw. DTHA polarographisch bestimmt. Wegen des kleinen Unterschiedes zwischen den Halbstufenpotentialen von DTHI und

[1] Naturwissenschaften **42**, 581 (1955). Univ. Allahabad (Indien).

[2] Pharmazie **10**, 364—367 (1955). Československ. Farmac. **4**, 119—125 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Gewerbehyg. u. Berufskrankh., Prag.

DTHA lassen sich beide Stoffe nicht nebeneinander polarographisch bestimmen. Durch 1,5stündige Papierelektrophorese bei 10 V/cm und 0,23—0,50 A/cm in Veronalpuffer p_H 8,6 müssen beide Substanzen erst getrennt werden. Elution erfolgt mit MICHAELIS-Puffer p_H 11. Es lassen sich Konzentrationen von 0,2—0,3 μg/ml bestimmen. Einzelheiten der Methode sowie Abhängigkeit der Konstanten und polarographischen Wellen von den Versuchsbedingungen müssen im Original eingesehen werden. E. MÜLLER, Würzburg

Eine Literaturübersicht und Diskussion der mikrobiologischen Methoden zur Bestimmung von Antibiotica, Vitaminen und Aminosäuren gibt D. A. HARRIS[1]. Der Verf. weist auf die Vorzüge der mikrobiologischen Methoden hin, wie relativ geringer apparativer Aufwand, kurze Zeitdauer der Bestimmung, biologische Spezifität und die Möglichkeit, große Reihen auch dann anzusetzen, wenn die chemische Konstitution noch nicht bekannt ist. Werden die Arbeitsvorschriften genau eingehalten, lassen sich Antibiotica mit einem Fehler von ± 1—5%, Vitamine bei reinem Material mit ± 0,7—1,2%, bei Rohprodukten mit ± 3% und Aminosäuren mit ± 5% Fehler bestimmen. An Methoden werden besprochen: die Bestimmung mit Verdünnungsreihen, die Diffusionsmethode und die Trübungsmessung. Häufig kommt auch Acidimetrie und mitunter Gravimetrie in Frage. E. MÜLLER

Über die Papierchromatographie und Ionophorese von Chloramphenicol und verwandter Stoffe stellten I. M. HAIS, K. MACEK und V. FRANCOVÁ[2] Untersuchungen an. Durch Papierchromatographie mit butanolhaltiger beweglicher Phase [n-Butanol-Eisessig (9:1), mit Wasser gesättigt, oder n-Butanol (mit Wasser gesättigt) -Phenol-Pyridin (191:5:4)] und anschließender Elektrophorese auf mit 0,067 m Phosphatpuffer getränktem Papier werden Chloramphenicol und die „Base" des Chloramphenicols [DL-threo-1-(4′-nitrophenyl)-2-aminopropan-1,3-diol] getrennt. Außerdem treten im Harn eines mit Chloramphenicol behandelten Hundes mehrere Flecken von Stoffen auf, die sich nach Reduktion mit Zinn(II)-chlorid beim Besprühen mit p-Dimethylaminobenzaldehydlösung ebenso wie Chloramphenicol gelb färben. Die Stoffe wurden nicht identifiziert. In synthetischem Chloramphenicol können noch 0,1% der „Base" erkannt und 0,2% halbquantitativ bestimmt werden. — Schwächer polare Beimengungen von synthetischem Chloramphenicol werden mit dem Gemisch Benzol-Methanol-Wasser (2:1:1) auf mit Citrat-Salzsäurepuffer von p_H 4,7—5,5 getränktem Papier oder mit Benzol als Laufmittel auf mit Aluminiumhydroxyd imprägniertem Papier getrennt. Fast sämtliche Stoffe, die bei der Reaktion zwischen Formaldehyd mit p-Nitro-d-dichloracetamidoacetophenon auftreten, lassen sich isolieren. A. KURTENACKER

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Erythromycin, die M PESEZ[3] beschreibt, beruht auf der Bildung einer gelben Farbe bei Zugabe von *Dimethylsulfat* zu einer Lösung von Erythromycin in Methyläthylketon. Die maximale Farbintensität wird bei Zimmertemperatur nach einer Stunde erreicht und bleibt dann längere Zeit stabil. Das BEERsche Gesetz ist zwischen 50 und 300 μg erfüllt. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Tablette, die ungefähr 100 mg Erythromycin enthält, wird mit 25 ml Methyläthylketon 15 min geschüttelt. 10 ml des Filtrates werden mit demselben Lösungsmittel auf 100 ml aufgefüllt. Davon nimmt man 0,5 ml, verdünnt auf 2 ml und gibt 8 ml Dimethylsulfat (Kp 188° C) hinzu. Nach

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1690—1694 (1955). Merck & Co., Inc., Rahway, N. J.

[2] Českoslov. Farmac. **4**, 127—129 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag.

[3] Ann. pharmac. franç., **13**, 513—516 (1955). Services de Recherches Roussel-Uclaf, Paris-Romainville (Frankreich).

1 Std mißt man die Absorption bei 480 mμ. Die auf diesem Wege erhaltenen Werte stimmen gut mit der biologischen Methode überein. H. Specker

Bestimmung von Vitamin D in pharmazeutischen Präparaten. *Für die spektrophotometrische Bestimmung* macht A. R. Rogers[1] auf Grund früherer Erfahrungen[2] Vorschläge. Die Spektrophotometrie liefert wegen der störenden Absorption anderer Inhaltsbestandteile zu hohe Werte, während die mit der $SbCl_3$-Methode erhaltenen Ergebnisse zufriedenstellend sind. Allerdings wird für die Extraktion von Vitamin D keine Soxhletextraktion (wegen der Verluste durch Hitzeeinwirkung), sondern Ausschütteln der Tablettensubstanz mit Lösungsmittel oder Elution einer aus dem Tablettenpulver hergestellten Säule vorgeschlagen. Als besonders geeignetes Extraktionsmittel wird Äthylendichlorid angesehen, das auch als Lösungsmittel für $SbCl_3$ dient. Für die Durchführung werden zwei Vorschläge gemacht: 1. 20 g Tablettenmaterial — etwa 1,5 mg Calciferol entsprechend — werden in gepulverter Form mit 50 ml Äthylendichlorid 5 min lang geschüttelt. Dann wird mit dem gleichen Lösungsmittel auf 100 ml aufgefüllt. Nach weiterem zweiminutigem Schütteln wird zentrifugiert. Zu 0,4 ml der überstehenden Flüssigkeit fügt man 2,2 ml $SbCl_3$-Reagens (20% $SbCl_3$ in Äthylendichlorid unter Zusatz von 2% Acetylchlorid). Man mißt bei 500 mμ in Intervallen von 30 sec 3 min lang gegen eine Blindlösung aus 0,4 ml Äthylendichlorid und 2,2 ml Reagens. 2. Bei der zweiten Methode erfolgt das Herauslösen des Vitamins durch Elution der gleichen Menge Tablettenmaterial (eingefüllt in eine Säule 30 × 1 cm) mit 100 ml Äthylendichlorid.

P. S. Stross und L. Brealey[3] nehmen *die Bestimmung von Vitamin D in pharmazeutischen Präparaten* auf verschiedene Weise vor. Sie bedienen sich der $SbCl_3$-Methode in der Ausführungsform von H. Nield, W. C. Russell und A. Zimmerli[4]; die Extinktion wird hierbei bei 500 und 550 mμ bestimmt und aus der Differenz der Extinktionen wird der Vitamin D-Gehalt an Hand einer in gleicher Weise behandelten Vergleichslösung berechnet. — Bei der UV-Absorptionsmethode erfolgt die Bestimmung mit Hilfe einer geometrischen Korrektionsmethode, die sich auf die Absorption bei 254, 264 und 272 mμ gründet. Von der Angabe einer allgemeinen Formel für die Berechnung sehen die Verff. ab. Jedes Laboratorium muß sich mit Hilfe reiner Vitamin D-Lösungen seine eigenen Berechnungsformeln aufstellen. — Die Zersetzungsprodukte von Vitamin D lassen sich chromatographisch fast vollständig abtrennen. Als Adsorptionsmittel dient Al_2O_3, als Lösungsmittel n-Hexan und als Elutionsmischung dessen Mischung mit Äther oder Alkohol. Damit gelingt auch eine Trennung von Phytosterin, die allerdings nicht ganz vollständig ist. Auch mit Hilfe der Ultrarotabsorption ist eine quantitative Bestimmung möglich. Nach den Erfahrungen der Verff. ist die UV-Absorptionsmethode etwas ungenau, besonders dort, wo mit Zersetzungsprodukten zu rechnen ist. Auch die Chromatographie entfernt nicht alle Substanzen, die bei dieser Methode stören können. Da die Zersetzungsprodukte praktisch keine Färbung mit $SbCl_3$-Reagens geben, ist bei diesem Verfahren eine vorherige Abtrennung durch Chromatographie nicht erforderlich. Nur bei denjenigen Präparaten, bei denen mit der Anwesenheit von Phytosterinen zu rechnen ist, muß eine chromatographische Behandlung vorgenommen werden. Die nach den einzelnen Methoden erhaltenen Ergebnisse werden mit den im biologischen Versuch ermittelten verglichen.

L. Acker

---

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 731—738 (1955). Allen & Hanburys, Ltd. (England).

[2] J. Pharmacy Pharmacol. **6**, 780 (1954); vgl. diese Z. **147**, 301 (1955).

[3] J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 739—754 (1955). British Drug Houses, Ltd., London, N. 1, und Boots Pure Drug Co., Ltd., Nottingham (England).

[4] J. biol. Chemistry **136**, 73 (1940); vgl. diese Z. **129**, 158 (1949).

Über die Trennung einiger Pharmaceutica von phenolischem Charakter berichten J. Valentin und K. Luthardt[1]. Zur Trennung ein- oder mehrwertiger Phenole bzw. Salicylsäureester von freier Salicylsäure wird eine säulenchromatographische Methode beschrieben, bei der eine Aluminiumoxydsäule, die mit Eisen-(III)-chlorid behandelt wurde, zur Anwendung kommt. Dadurch wird eine verstärkte Adsorption der Salicylsäure gegenüber den anderen Komponenten erreicht. — *Arbeitsweise.* Als Lösungsmittel wird nur säure- und wasserfreier Äther verwendet. Zur Herstellung der Säule (100×8 mm) werden 10 ml Äther mit einer gesättigten ätherischen Eisen(III)-chloridlösung versetzt, die durch Verreiben von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid mit Äther hergestellt wurde und deren Gehalt titrimetrisch mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung ermittelt wurde. Anschließend gibt man zum Gemisch eine bestimmte Menge Aluminiumoxyd (nach B. Brockmann), das vorher mit Sudanrot getestet wurde, und rührt durch. Nach Abgießen des Äthers wird bei 40° C getrocknet. Der Gehalt an Fe^{3+} soll 1,7 mg/g Aluminiumoxyd betragen. Zur Untersuchung dient eine 5%ige ätherische Lösung der Substanz, die so über die Säule gegeben wird, daß die beiden oberen Drittel der Säule mit der braunvioletten Farbzone der Salicylsäure bedeckt sind. Die Durchlaufzeit der Säule soll 20 Tr./min betragen bei 80—100 ml Äther. Dann wird mit Äther eluiert bis zur Verschiebung der Farbzone an den unteren Säulenrand und der Rückstand nach Befreien des Eluats vom Lösungsmittel gravimetrisch bestimmt. Phenol kann bestimmt werden, indem man in das Destillat 30 ml 0,5 n Kalilauge gibt, dann läßt man das ätherische Eluat aus der Säule in die Lauge tropfen und erhitzt das Gemisch ½ Std am Rückfluß. Nach Zusatz von 30 ml 0,5 n Salzsäure wird mit 0,5 n Kalilauge und Trinitrobenzol als Indicator titriert. p-Oxybenzoesäure, Methylsalicylat und Phenylsalicylat können neben Salicylsäure bestimmt werden, indem man den Rückstand wägt und die p-Oxybenzoesäure acidimetrisch, Methylsalicylat nach dem DAB 6 und Phenylsalicylat nach Babitsch[2] titriert. Gegebenenfalls kann eine Schmelzpunktsbestimmung zum Ziele führen. Als durchschnittliche Fehlergrenze wird 10% angegeben. Doris Heiligmann

Über die Identifikation, Trennung und Bestimmung von Digitalis-Glucosiden berichten O. Hrdý, Z. Jung und A. Šlouf[3,4]. Die erste Mitteilung[3] behandelt die Trennung des Digitoxins und Gitoxins von Genuinglucosiden und Agluconen, die unter Benützung von Aluminiumhydroxyd und einem Gemisch von Chloroform-Alkohol (1:9) erfolgt. Digitoxin und Gitoxin werden dann nebeneinander bestimmt, indem man den Gitoxingehalt fluorimetrisch nach K. B. Jensen[5] feststellt und den Digitoxingehalt mit Hilfe der Baljet-Reaktion[6] berechnet. Bei Verwendung des Pulfrich-Photometers, Filter S 50, Schichtdicke 1 cm, gelten für die Berechnung die Faktoren $f_D = 252$, $f_G = 455$ (D = Digitoxin, G = Gitoxin). — In ihrer zweiten Mitteilung[4] beschreiben die Verff. eine Methode zur quantitativen Mikrobestimmung einzelner Lanatoside und Desacetyllanatoside im Lanatosid ABC bzw. im Lanatosid C. Die verschiedenen Glucoside werden zunächst durch Chromatographie auf mit Formamid imprägniertem Papier voneinander getrennt, wobei zur Trennung der Genine, Desglucolanatoside und Desacetyldesglucolanatoside mit Formamid

[1] Pharmazie **10**, 600—602 (1955). Univ. Greifswald.

[2] Vgl. in Perelman, J. M., u. B. A. Brodski: Analyse fertiger Arzneimittelformen, S. 225. Berlin 1955.

[3] Československ. Farmac. **2**, 407—413 (1953) [Tschechisch]. Staatl. Kontrollinst. für Heilmittel, Prag.

[4] Československ. Farmac. **4**, 395—400 (1955) [Tschechisch].

[5] Vgl. diese Z. **139**, 71 (1953); **141**, 394 (1954); **145**, 369 (1955); **147**, 453 (1955).

[6] Vastagh, G., und J. Tuszon: vgl. diese Z. **141**, 393 (1954); **145**, 369 (1955).

gesättigtes Chloroform als Fließmittel dient, während die Trennung der Lanatoside von Desacetyllanatosiden mit dem Gemisch Chloroform-Äthylacetat (8:2) erfolgt. Zur Sichtbarmachung der Flecken zieht man das Chromatogramm nach dem Trocknen durch eine gesättigte Lösung von Antimon(III)-chlorid in Chloroform, erhitzt zur Entferung des Chloroforms 5 min im Trockenschrank auf 105° C und beobachtet die Fluorescenz im Licht der Quecksilberlampe. Zur quantitativen Bestimmung werden die ausgeschnittenen Flecken mit 5 ml Xanthydrolreagens (10 mg Xanthydrol in 100 ml Eisessig gelöst und mit 1 ml 35%iger Salzsäure versetzt) 10 min auf 40° C erwärmt, anschließend 3 min in siedendes Wasser getaucht. Dann kühlt man in Eis und mißt nach 10 min bei Raumtemperatur mit Filter 12 G 3.— In 100 μg Lanatosid ABC können die einzelnen Bestandteile auf 5% genau erfaßt werden. Z. Stejskal

Die papierchromatographische Trennung und Erkennung der Herzglucoside und Aglucone von Digitalis lanata bearbeiteten K. B. Jensen und K. Tennöe[1]. Streifen von Whatman Nr. 1-Papier werden durch rasches Eintauchen in eine Mischung von Formamid-Aceton (3 + 7 Vol) mit dieser getränkt, einige Minuten an der Luft getrocknet und sofort mit der Lösung der zu trennenden Substanzen (je etwa 5 μg) beschickt. Die Entwicklung erfolgt auf übliche Weise, wobei die Sättigung der Atmosphäre in der Chromatographierkammer durch Einhängen von Filtrierpapierstreifen in das zu verdunstende Lösungsmittelgemisch beschleunigt wird. Es werden folgende Systeme als mobile Phase verwendet: Für 16-Acetyldigitalinum verum (1), Gitorin (2), Desacetyllanatosid B (3) und C (4) Chloroform-Aceton (8 : 2 Vol), für Lanatosid B (5) und C (6) und Desacetyllanatosid A (7) Chloroform, für Strospesid (8) und Lanatosid A (9) Chloroform-Benzol (7:3) und für Digoxin (10), Digoxygenin (11), Gitoxin (12), Gitoxigenin(13), Acetyldigoxin (14), Acetylgitoxin (15), Digitoxin (16), Digitoxingenin (17), und Acetyldigitoxin (18) Chloroform-Benzol (4 : 6), wobei für die letzten 5 Glucoside eine Sättigungsperiode von 11—12 Std und eine Entwicklungszeit von 3—4 Std benötigt werden. Zur Sichtbarmachung der Glucosidflecken dient A) eine 25%ige Lösung von Trichloressigsäure in Äthanol, die mit dem gleichen Volumen Äther gemischt wird. Man taucht die 30 min bei 115° C getrockneten Chromatogramme rasch in diese Lösung und erhitzt die Streifen nach dem Verdunsten des Äthers 5 min auf 90° C. Als zweites Reagens benützt man B) eine höchstens 2 Tage alte Mischung von 8 Vol A) und 2 Vol einer 3%igen wäßrigen Chloraminlösung, die ebenfalls mit dem gleichen Volumen Äther gemischt wird. Die getauchten Chromatogramme erhitzt man 10 min auf 120° C. Bei der Bestrahlung der Chromatogramme mit UV-Licht fluorescieren die Glucoside 7, 9, 16, 17 und 18 mit A) nicht, mit B) gelb; 4, 6, 10, 11 und 14 fluorescieren mit beiden Reagentien weißlichblau; alle übrigen geben mit A) und B) blaue Fluorescenz.

Die papierchromatographische Trennung von Digitoxin bzw. Digoxin von ihren Acetylverbindungen beschreibt S. Rohatgi[2]. — *Arbeitsweise.* Gemische von chemisch reinem Benzol und Chloroform schüttelt man mit Formamid oder Propylenglykol kräftig durch, trennt nach mehrstündigem Absitzen die untere Schicht ab und benützt diese als stationäre Phase zum Tränken von Whatman Nr. 1-Papierstreifen (etwa 9×32 cm). Den Überschuß des Imprägniermittels entfernt man durch Abpressen zwischen Filtrierpapier. Nach dem Auftragen der in Chloroform oder Methanol gelösten Substanzen (10—20 μg/0,01 ml) mit einer Mikropipette entfernt man das Lösungsmittel durch Aufblasen von Luft und führt mit der oberen

[1] J. Pharmacy Pharmacol. 7, 334—340 (1955). Univ. Oslo (Norwegen).

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 44, 428—431 (1955). Univ. Minneapolis, Minnesota (USA).

Lösungsmittelschicht als mobiler Phase die Entwicklung durch. Die Chromatogramme werden mit Ultrarotstrahlen 10—15 min lang bei 60° C getrocknet (gegebenenfalls auch im Vakuum), gleichmäßig mit einer 10%igen Lösung von m-Dinitrobenzol in Benzol besprüht und nochmals 5—10 min getrocknet. Dann sprüht man eine Lösung von 6 g Natriumhydroxyd in 25 ml dest. Wasser und 45 ml Methanol auf, wobei innerhalb von 1—2 min die Glucoside in Form violetter oder blauer Flecken erscheinen. Da die R_f-Werte nicht reproduzierbar sind, müssen bei jeder Entwicklung die Kontrollsubstanzen mitlaufen. — *Lösungsmittel-Systeme.* Für Digitoxin bzw. α- und β-Acetyl-Digitoxin: Benzol-Chloroform (90 : 10), Propylenglykol als stationäre Phase, Entwicklungsdauer etwa 48 Std. Für Digoxin bzw. α-Acetyl-Digoxin : Benzol-Chloroform (30 : 70), stationäre Phase Formamid, Entwicklungsdauer 20 Std. (Skizzen von Chromatogrammen im Original.)

Über Methoden zur Reinheitsprüfung von Digitoxin stellten W. Küssner, F. Reiff und H. W. Voigtländer[1] eingehende Untersuchungen an. Für die Versuche diente ein sehr reines Digitoxin, das sich bei der Untersuchung mit der Rundfilterpapierchromatographie nach O. Töppel[2] als einheitlich erwies. Mit dem Präparat wurden auch verschiedene Stoffkonstanten, wie optische Drehung und Löslichkeit in Chloroform neu bestimmt. Als beste spektrophotometrische Bestimmungsmethode für Digitoxin empfehlen die Verff. die Pikrinsäuremethode nach H. Baljet[3] in der Modifikation von F. K. Bell und J. C. Krantz[4]. Die Reaktion ist bei 20° C durchzuführen. Die Maximalextinktion ist dann nach 35 min erreicht. Bei 490 mμ beträgt die spezifische Extinktion $E\,{}^{1\,\%}_{1\,cm} = 230$. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich 2—20 mg-% erfüllt. Die Bestimmungen sind auf 2% genau durchführbar. — Gute Digitoxine des Handels besitzen niedrigere Extinktionswerte nämlich $E\,{}^{1\,\%}_{1\,cm} \cong 220$. Unwirksame Verunreinigungen des Digitoxins (Verbindungen mit gesättigtem Lactonring) geben mit Pikrinsäure keine Farbreaktion. Sie werden also nicht erfaßt. Das Verfahren ergibt nur die herzwirksamen Steroidverbindungen mit ungesättigtem Lactonring. Gitoxin wird demnach mitbestimmt. — Zur getrennten *Bestimmung von Gitoxin* empfehlen die Verff. die unten beschriebene „Glycosidmethode", bei welcher Gitoxin in Dianhydrogitoxigenin übergeführt und bei 352 mμ gemessen wird. Weniger geeignet, sind die umständlichere „Gersinmethode" und das fluorimetrische Verfahren von M. Pesez[5]. — *Ausführung. Digitoxinbestimmung.* Man versetzt 5 ml der Digitoxinlösung (100 mg in 500 ml Methanol) in einem 25 ml-Meßkolben mit 15 ml Baljet-Reagens (1,80 g Pikrinsäure in 50 ml Äthanol und 20—30 ml Wasser gelöst, mit 12,5 ml 1 n NaOH-Lösung versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) und ergänzt mit Methanol zur Marke. Als Vergleichslösung werden 15 ml Baljet-Lösung mit Methanol auf 25 ml aufgefüllt. Alle Lösungen müssen eine Temperatur von 20° ± 0,5° C haben. 20 min nach der Mischung wird in einer 1 cm-Küvette gegen die Vergleichslösung bei 490 mμ gemessen. Die Messung wird nach weiteren 5 und 10 min wiederholt. Der Berechnung werden die höchsten Extinktionswerte zugrunde gelegt. Die spezifische Extinktionskonstante beträgt $E\,{}^{1\,\%}_{1\,cm} = 231 \pm 4$. — *Bestimmung von Gitoxin.* Man löst etwa 100 mg Digitoxin im 25 ml-Kolben in Methanol und füllt damit zur Marke auf. 1 ml dieser Lösung wird in einem zweiten 25 ml-Meßkolben mit einer

---

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288**, 284—298 (1955). E. Merck AG., Darmstadt.

[2] Angew. Chem. **66**, 555 (1954); vgl. diese Z. **146**, 445 (1955).

[3] Schweiz. Apotheker.-Ztg. **56**, 71, 89 (1918); vgl. diese Z. **113**, 378 (1938).

[4] J. Pharmacol. exper. Therapeut. **83**, 213 (1945).

[5] Ann. pharmac. franç. 8, 746 (1950); vgl. diese Z. **134**, 462 (1951/52).

Mischung aus gleichen Teilen Salzsäure (1,19) und bidest. Glycerin zur Marke aufgefüllt. Nach 1stündigem Stehen bei Raumtemperatur mißt man bei 352 mμ und berechnet den Gitoxingehalt unter Zugrundelegung des Wertes $E\,{}^{1\,\%}_{1\,cm} = 268$ für reines Gitoxin. Ein Blindwert für Digitoxin muß nicht angesetzt werden.

K. Söllner

Alkaloide. E. W. Grant und E. E. Kennedy[1] beschreiben *Methoden zur Bestimmung von Protoveratrin (PV) und zu dessen Trennung in die beiden Komponenten PV A und PV B.* Liegt PV in Mengen von etwa 100 mg vor, so wird das Alkaloid in 25 ml 0,02 n Schwefelsäure gelöst und, mit Bromkresolgrün als Indicator, mit 0,02 n Natronlauge zurücktitriert. Ebenso kann die Titration in nichtwäßriger Lösung erfolgen, wobei ein Gemisch von Eisessig und Chloroform als Lösungsmittel dient und die Titration mit Perchlorsäure in Dioxan erfolgt. Aus Tabletten oder Ampullen wird PV mit soviel Chloroform extrahiert, daß die Lösung etwa 5 mg/ml enthält. Die Bestimmung erfolgt durch Messung der UR-Absorption bei 5,8 μ gegen Lösungen bekannten Gehaltes gleicher Mengen PV A und PV B als Standard. Zur Trennung der chemisch sehr ähnlichen Komponenten PV A und PV B tränkt man Streifen von Whatman Nr. 1-Papier mit Aceton-Formamid (3 : 1), entfernt den Überschuß der stabilen Phase durch Abpressen mit Filtrierpapier und beschickt den Streifen an den Startpunkten mit der Lösung des zu analysierenden Alkaloides in Chloroform sowie mit Standardlösung bekannten Gehaltes an PV A und PV B. Nach 5 min langem Trocknen an der Luft entwickelt man absteigend 18 Std lang mit einer gesättigten Lösung von Formamid in Benzol, trocknet 15 min an der Luft und 1—2 Std bei 50° C und besprüht die Bezugschromatogramme mit Dragendorff-Reagens. Während PV B sich kaum auf dem Papier bewegt, entfernt sich PV A bei der beschriebenen Entwicklung etwa 15—20 cm weit vom Startpunkt. Nachdem an Hand der in Form rötlich-orangefarbener Flecke sichtbar gemachten Bezugschromatogramme die Lage beider Komponenten bestimmt wurde, werden die alkaloidhaltigen Papierstücke ausgeschnitten, zerkleinert und mit je 15 ml Äthanol durch 30—45 min langes Schütteln extrahiert. Nach dem Filtrieren und Auswaschen dampft man Extrakt und Waschäthanol von PV A bzw. PV B gesondert ein, trocknet die Rückstände 1 Std bei 50° C und nimmt sie in je genau 5 ml Schwefelsäure auf. Nach 18stündigem Stehen bei Raumtemperatur hat sich in den Lösungen ein Farbstoff entwickelt, dessen Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 540 mμ gemessen und gegen die Farbdichte von Lösungen bekannten Gehaltes an PV A bzw. PV B mit Schwefelsäure als Blindwert verglichen wird. K. Söllner

Zur papierchromatographischen Trennung verschiedener Veratrumalkaloide benutzen J. Levine und H. Fischbach[2] die aufsteigende Methode. Die Veratrumalkaloide sind genügend alkalisch, um den Farbindicator Bromphenolblau in die blaue Salzmodifikation umzuwandeln. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 1 μg Alkaloid. Auf schwach basische Stoffe wie Coffein spricht das Sprühreagens nicht an. Das Papier wird mit McIlvaine-Phosphat-Citratpuffer von p_H 3,5 getränkt und zwischen 2 Blättern Filtrierpapier kurz getrocknet. Es soll sich jetzt deutlich feucht und weich anfühlen, ohne Wasser auf die Finger zu übertragen. Wasserdampfgesättigte Luft reicht zum Anfeuchten nicht aus. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus n-Butylacetat-n-Butanol-Ameisensäure (25 : 5 : 1) benutzt, wobei mit steigendem Butanolgehalt sich die R_f-Werte vergrößern. Für die Alkaloide mit

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 129—132 (1955). Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind. (USA).

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 543—545 (1955). Depmt. of Health, Education, and Welfare, Food and Drug Admin., Washington (USA).

geringer Wanderungsgeschwindigkeit, Veratridin und Germin, wird als Lösungsmittel vorgeschlagen, 1 ml Ameisensäure zu der abgetrennten Schicht des Systems n-Butylacetat-n-Butanol-Wasser (10 : 25 : 10) zuzufügen.

Zur Papierchromatographie und Papierionophorese einiger dem Morphin verwandter Analgetica zeigt G. Wagner[1] in Tabellen die Abhängigkeit ihrer R_f-Werte vom p_H-Wert des mit verschiedenen Pufferlösungen behandelten Papiers und die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Höhe der R_f-Werte. Verschiedene Trennungen lassen sich auf sauer gepuffertem Papier mit wassergesättigtem n-Butanol durchführen. Auf Papieren, die mit einer 0,5%igen Lösung von Kaliummetabisulfit behandelt wurden, lassen sich Dicodid und Dilaudid gut von Codein trennen. Die Isomerenpaare Morphin/Dilaudid und Codein/Dicodid werden am günstigsten auf Papier getrennt, das mit 0,1 m Natriumcitrat-HCl-Lösung von p_H 4,0 vorbehandelt wurde. Chromatographiert wird mit Chloroform-n-Butanol-Wasser (4 : 1 : 5 oder 3 : 2 : 5). — Die ionophoretische Trennung der Analgetica ist nur begrenzt erfolgreich durchzuführen. So können mit 0,1 n Natronlauge die Verbindungen mit phenolischer Hydroxylgruppe durch Wanderung zur Anode von den übrigen getrennt werden. Die Isomerenpaare Morphin/Dilaudid und Codein/Dicodid lassen sich durch Ionophorese trennen, wenn mit 1%iger Kaliummetabisulfitlösung als Elektrolytflüssigkeit gearbeitet wird. Bei der Isolierung spalten sich teilweise Acedicon zu Dicodid und Heroin zu Monoacetylmorphin.

Die Bedingungen der polarographischen Morphinbestimmung in Mohnkapseln untersucht J. Holubek[2]. Bei der quantitativen Morphinbestimmung nach H. Baggesgaard-Rasmunssen[3] mit Nitrit entstehen, auch bei genauer Einhaltung der Analysenbedingungen, neben 2-Nitrosomorphin Chinitrol und Morphinsäure. Der Verff. überträgt dieses Verfahren auf die Untersuchung von Mohnkapseln, wobei bei der Aufstellung der Eichkurve zur polarographischen Bestimmung die gleichen Bedingungen einzuhalten sind wie bei der Analyse der Droge, um Fehlresultate zu vermeiden. Nachdem saure und alkalische, sowie Extraktionen mit Wasser und organischen Lösungsmitteln ausgeführt wurden, wird die zweimalige Extraktion der Droge mit 1 n Salzsäure empfohlen. — *Ausführung.* Man extrahiert 3 g der feingepulverten, getrockneten Droge zweimal mit je 100 ml 1 n Salzsäure und füllt die Filtrate auf 250 ml auf. Zu 5 ml der Lösung gibt man 2 ml 1 n $NaNO_2$-Lösung, fügt genau 5 min später 3 ml 20%ige KOH-Lösung und 7 Tr. 0,5%ige Gelatinelösung zu, leitet 5 min Stickstoff durch und polarographiert. K. Wagner

Für die polarographische Bestimmung von N-Allylnormorphin ist nach Feststellungen von J. Volke und V. Volková[4] das von W. J. Seagers, J. D. Neuss und W. J. Mader[5] angegebene Verfahren ungeeignet, dagegen gelingt die Bestimmung nach vorhergehender Nitrosierung. Man erhält dann eine gut meßbare Stufe mit $\pi^1/_2 \sim -0{,}77$ V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode). Im Bereich 10^{-4} bis 10^{-3} m besteht lineare Abhängigkeit zwischen Stufenhöhe und Konzentration. — *Ausführung.* Man mischt 5 ml der 1 n salzsauren Probelösung mit 2 ml 1 m $NaNO_2$-Lösung und macht nach 5 min mit 3 ml 3 n NaOH-Lösung alkalisch. Nach Zugabe von 0,1 ml 0,5%iger Gelatinelösung und Durchleiten von Stickstoff wird polarographiert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. A. Kurtenacker

[1] Pharmazie **10**, 470—477 (1955). Univ. Greifswald.

[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 347—349 (1955). Inst. f. Heilpflanzenforsch. Prag.

[3] Bullet féd. int. pharmaceutique **21**, 233 (1947).

[4] Československ. Farmac. **4**, 20—21 (1955) [Tschechisch]. Polar. Inst. ČSAV, Prag.

[5] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 640 (1952).

Zur Bestimmung von Nicotin, Nornicotin und der Gesamtalkaloide im Tabak bringen R. H. CUNDIFF und P. C. MARKUNAS[1] eine für Reihenversuche geeignete, schnelle und genaue Methode. Im Gegensatz zu anderen Verfahren wird hier die Säureextraktion, indirekte Titration und Destillation vermieden. Aufbauend auf GARNERS Titrationsmethode[2] unterscheiden die Verff. bei der Bestimmung tertiäre Aminalkaloide vom Nicotintyp von den primären und sekundären Aminalkaloiden, einschließlich Anabasin, vom Nornicotintyp. Man durchfeuchtet 2,5—3,5 g fein zerteilten Tabak mit 1 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ und 15 ml (oder mehr) gesätt. $Ba(OH)_2$-Lösung, extrahiert die Alkaloide mit einer Benzol-Chloroformmischung (9 + 1) durch Schütteln und titriert in einem aliquoten Teil des filtrierten Kohlenwasserstoffextraktes direkt mit 0,025 n Perchlorsäurelösung in Eisessig, nachdem das freie Ammoniak durch einen Luftstrom über der Oberfläche von 5 min Dauer entfernt worden ist. In einer parallelen Probe wird Nornicotin allein bestimmt, indem man mit 0,5 ml Essigsäureanhydrid acetyliert und dann ebenfalls mit der Perchlorsäurelösung titriert. Hier wird nur die Hälfte des Nornicotinäquivalents erfaßt. Als Indicator dient in beiden Fällen Kristallviolett, das im Endpunkt nach Grün umschlägt. Nur wenn der Nornicotingehalt 25% des Nicotingehaltes beträgt, muß nach der Acetylierung potentiometrisch titriert werden. Hat man ohne Acetylierung V_1, mit Acetylierung V_2 Milliliter Perchlorsäurelösung von der Normalität N verbraucht und beträgt die Einwaage der Probe E g, so findet man Prozente Nicotin = $[(2\ V_2 - V_1) \cdot N \cdot 32{,}45]/E$; Prozente Nornicotin = $[2(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 29{,}64]/E$. K. WAGNER

Den Nachweis und die Bestimmung von Reserpin (Rp) *in pharmazeutischen Zubereitungen* gründet D. BANES[3] auf die *Farbreaktion mit Vanillin. — Verfahren.* Eine 2,5—5 mg Rp enthaltende Analysenprobe schüttelt man 3 min in einem Scheidetrichter mit 25 ml Chloroform, fügt 1 ml einer Lösung von 136 g KH_2PO_4 in 1 l Wasser (I) zu, schüttelt wieder 1 min und gibt I in Portionen von 1 ml unter Schütteln zu, bis sich die $CHCl_3$-Phase gut absetzt. Nach ihrer Abtrennung schüttelt man erneut mit 15 ml, dann zweimal mit je 10 ml $CHCl_3$ aus. Die durch Ausschütteln mit je 5 ml I gereinigten $CHCl_3$-Auszüge werden in einem Scheidetrichter von 500 ml Inhalt vereinigt und mit etwa 400 ml Isooctan verdünnt. Nun entzieht man dieser Lösung das Rp durch Ausschütteln mit 30 ml 2%iger Citronensäurelösung (II), trennt diese ab, reinigt sie durch Schütteln mit 30 ml Isooctan und überführt sie in einen 110 ml-Meßkolben. Nach Wiederholung der Ausschüttelung mit 20 ml und 4 mal mit 10 ml II versetzt man die vereinigten Rp-II-Lösungen mit 11 ml Äthanol, kühlt und verdünnt mit II auf 110 ml (Rp-Lösung). 5 ml dieser Lösung verdünnt man im 10 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke. 4 ml der letzten Lösung versetzt man unter Umschwenken mit 2 ml einer frisch bereiteten Lösung von Vanillin U. S. P. (500 mg in 25 ml konz. Salzsäure) sowie mit 6 ml 2 + 1 verdünnter Schwefelsäure. Nach 25 min langem Stehen bestimmt man die Absorption der entstandenen Farblösung bei 532 mμ und wiederholt die Messung in Abständen von 5 min, bis das Absorptionsmaximum (A), etwa nach 40 min, erreicht ist. Ebenso verfährt man mit 4 ml einer Standardlösung von 20 μg Rp in 1 ml II (Absorptionswert *S*) und mit 4 ml II zur Ermittlung des Blindwertes. Der Rp-Gehalt der Analysenprobe ergibt sich aus der Formel: $A/S \cdot 4{,}4$ mg. Zur Bestimmung der Hydrolyseprodukte von Rp, Reserpinsäure (RpS) und Trimethoxybenzoesäure (TBS) er-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1650—1653 (1955). R. J. Reynolds Tobacco Co., Winston-Salem, N. C. (USA).

[2] GARNER, W. W., C. W. BACON, J. D. BOWLING and D. E. BROWN: U. S. Dep. Agric., Techn. Bull. **414**, 35 (1934).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 408—411 (1955). Deptmt. of Health, Educ. a. Welfare, Food and Drug, Admin. Washington, D. C. (USA).

hitzt man 100 ml Rp-Lösung nach Zusatz von 15 ml 10%iger Natronlauge 30 min auf dem Wasserbad und arbeitet die Reaktionslösung nach der im Original beschriebenen Technik auf. RpS kann nach dem gleichen Verfahren ermittelt werden wie Rp, TBS bestimmt man UV-spektrographisch durch Messung seiner Absorption zwischen 240 und 320 mμ. K. Söllner

In einer oscillopolarographischen Studie über Cotarnin, Narcein, Hydrastin und Emetin stellt V. Parrák[1] fest, daß Narcein und Cotarnin in saurem Gebiet (2 n Schwefelsäure) sehr gut definierte Einschnitte in dem Oscillogramm geben. Narcein ist durch eine kathodische und eine anodische Kerbe gekennzeichnet, Cotarnin gibt zwei kathodische Kerben. Die beiden Alkaloide sind auch im Gemisch nebeneinander zu identifizieren. Hydrastin und Emetin zeigen in alkalischem Gebiet (2 n Natronlauge) je einen kathodischen Einschnitt; der von Emetin ist negativer. Im Gemisch treten die beiden Kerben nebeneinander auf. Die Versuche wurden durchgeführt, indem man zu 10 ml Trägerelektrolyt (2 n Schwefelsäure bzw. 2 n Natronlauge) 2—4 ml der Probelösung mit 30—60 mg-% der Alkaloide zufügte. Elektroden waren die Quecksilbertropfelektrode und die gesätt. Kalomelelektrode.

A. Kurtenacker

Über den Nachweis von Lumi-Ergotamin (I) in Handelspräparaten von Ergotamin (II) berichtet M. Pöhm[2]. Lumi-Ergotamin entsteht durch Belichtung von Ergotamin. Beide Substanzen reagieren mit van Urk-Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd) positiv, doch unterscheiden sich die Absorptionsspektren ihrer Farbsalzlösungen, so daß zu ihrer sicheren Charakterisierung mehrere Extinktionsmessungen zwischen 500 und 700 mγ durchgeführt werden müssen (Diagramme der Absorptionskurven im Original). — Führt man mit I-haltigem II die von Verf. und Mitarb.[3] ausgearbeitete papierchromatographische Entwicklung durch, so bleibt am Startpunkt eine van Urk-positive, jedoch nicht fluorescierende Substanz zurück, die durch Schütteln des ausgeschnittenen Fleckens mit verdünntem Secale-Reagens[3] eine „Blaulösung" ergibt, deren Absorptionsspektrum genau mit dem der aus I gewonnenen Blaulösung übereinstimmt. Die bei der Chromatographierung gewanderte Komponente erweist sich als II. Durch Messung der Extinktion der analog hergestellten Blausalzlösung kann der Anteil von I in II quantitativ ermittelt werden. Verf. fand in belichtetem II bis zu 20% I. K. Söllner

Ein Verfahren zur Trennung von Antihistaminica und von Lokalanaesthetica auf gepufferten Papieren und gepufferten Cellulosesäulen wird von J. Büchi und M. Soliva[4] angegeben. Nach eingehender Besprechung der theoretischen Grundlagen der Verteilung und auf Grund eigener Untersuchungen sind Verff. der Ansicht, daß es sich bei der Papierchromatographie auf gepufferten Papieren hauptsächlich um eine Verteilungschromatographie handelt und daß die polare (Ionenaustausch) sowie die apolare Adsorption nur eine untergeordnete Rolle spielen. Ebenso verhält es sich bei der Cellulosesäule, wenn die Pufferkonzentration nicht zu hoch liegt. Kieselgur verhält sich anders. — *Ausführung.* Für *Papier im absteigenden Verfahren.* Papierstreifen von 25 × 50 cm (Whatman Nr. 1) werden

[1] Českoslov. Farmac. **4**, 504—506 (1955) [Slowakisch]. Staatl. Inst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1016—1018. Pharm.-chem. Fabrik A. v. Waldheim, Wien.

[3] Pöhm, M., und L. Fuchs: Naturwiss. **40**, 244 (1953); **41**, 63 (1954); vgl. diese Z. **150**, 239 (1956).

[4] Pharmac. Acta Helvetiae **30**, 154—174, 195—210, 265—276, 297—320 (1955). Eidg. Techn. Hochsch., Zürich (Schweiz).

durch 100 ml folgender Pufferlösungen gezogen: $p_H = 3$—5,8: 0,05 m Bernsteinsäure- + 0,05 m Boraxlösung; p_H 5,8—9,2: 0,1 m primäre Kaliumphosphat- + 0,05 m Boraxlösung; p_H 9,2—11: 0,1 m Borsäure- + 0,1 m Sodalösung. Man läßt abtropfen, trocknet zwischen Filtrierpapier vor und läßt an staubfreiem Ort aufgehängt 12—24 Std bei Raumtemperatur trocknen. Die gepufferten Papiere benötigen eine längere Klimatisierungszeit von 6—10 Std. Als Lösungsmittel hat sich mit Wasser gesättigter Äther bewährt. Die mit dem p_H-Wert variierenden R_f-Werte sind in 2 Kurvenbildern wiedergegeben. Mitunter lassen sich mit Toluol, Butanol, Wasser (85 + 15 + 50) bessere Ergebnisse erzielen. So lauten hier bei p_H 4,0 die R_f-Werte für Novocain 0,01, Cocain 0,15, Xylocain 0,28, Pantocain 0,48 und Percain 0,86. Bei Verwendung von Äther liegt die Front nach 1½—2 Std bei 30 bis 35 cm. Die R_f-Werte sind gut reproduzierbar, die Schwankungen überschreiten 0,02 Einheiten nicht, Temperaturunterschiede von 2—3° C bei 18—23° C haben keinen Einfluß. Das Sichtbarmachen der Flecken erfolgt mit Dragendorffs Reagens nach R. Munier und M. Macheboeuf[1], wobei noch 2—5 μg Base nachweisbar sind. Es gilt hier:

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha \frac{A_S}{A_L}} \text{ bzw. } \alpha = \frac{A_L}{A_S}\left(\frac{1}{R_f} - 1\right),$$

wobei α = Verteilungskoeffizient, A_S = Volumen der stationären und A_L = Volumen der mobilen Phase sind. Bei einem für jede Substanz charakteristischen eng begrenzten p_H-Wert können Doppelflecke entstehen. Das Sichtbarmachen ist bei einigen Substanzen auch im UV-Licht nach 5 min langem Erhitzen auf 105—110° C und Besprühen mit 0,1 n Salzsäure (gegebenenfalls 3% Wasserstoffperoxyd) möglich. Bis zu 1 mg Substanz kann man verwenden, wenn man sie in Streifenform aufträgt; durch Elution lassen sich 85—90% wiedergewinnen. Für die Säule verwenden Verff. 16,0 g Cellulosepulver (Whatman Nr. 1), die bei einem Durchmesser der Säule von 1,8—2 cm eine Höhe von 9,2—9,5 cm ergeben. Als stationäre Phase dienen 5,0 ml 0,25 m Phosphatpufferlösung (p_H 5,6) oder 5,0 ml 0,25 m Pufferlösung p_H 4,76; System Äther/Wasser. Spontan laufen 1—2 ml/min ab, meist wird bei leichtem Überdruck gearbeitet, so daß 3—3,5 bzw. maximal 4 ml/min durchlaufen. Wie Diagramme zeigen, gelingt die Trennung der Antihistaminica gut, die der Lokalanaesthetica nicht so vollkommen. Die von den Verff. als Ausflußvolumen (y) bezeichnete Menge, die abfließt, bis die Bandenspitze im Eluat erscheint, läßt sich errechnen und beträgt: $y = \alpha' \cdot A_S$, wobei α' den Verteilungskoeffizienten unter Berücksichtigung der Dissoziation bezeichnet. Die Ableitung der Formeln, die Bestimmungen der Dissoziationskonstanten, Verteilungskoeffizienten und Papierkonstanten, sowie die eingehenden Betrachtungen über den Einfluß von p_H-Wert, Pufferzusammensetzung und -konzentration, Dissoziation, Assoziation und chemischer Konstitution auf die R_f-Werte müssen im Original eingesehen werden. E. Müller, Würzburg

Bei der papierchromatographischen und papierelektrophoretischen Trennung der Lokalanaesthetica der Procainreihe und ihrer Spaltprodukte haben G. Wagner und U. Zimmer[2] beobachtet, daß sich die Trennungen nicht nur mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) (I), sondern in vielen Fällen auch mit 25%iger Salzsäure an Stelle der Essigsäure und im Verhältnis 10:5:9 (II) oder 10 : 7 : 9 (III) als Verteilungsmittel ausführen lassen. Es werden 30×30 cm große Bogen (Gessner & Kreuzig 388 hart) nach früheren Angaben[3] in der vorgesättigten feuchtenKammer

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **33**, 846 (1951); vgl. diese Z. **137**, 120 (1952/53).

[2] Pharmac. Acta Helvetiae **39**, 385—407 (1955). Univ. Greifswald.

[3] Wagner, G.: Pharmazie **9**, 631, 741 (1954); vgl. diese Z. **147**, 448 (1955); **149**, 367 (1956).

als Zylinder geformt verwendet und so lange nach Aufgabe einer 1 μg—1 mg großen Probe bei Raumtemperatur entwickelt, bis die Front der beim Start eingebrachten organischen Phase 20—25 cm aufgestiegen ist. — Auch auf mit Phosphatpuffer (p_H 5—6) oder Citratpuffer (p_H 2—4) getränktem Papier sind mit an Wasser gesättigtem n-Butanol gute Trenneffekte erreichbar. — In weiteren Versuchen wird festgestellt, daß nach der früher beschriebenen Elektrophorese[1] nur wenige Trennungen gelingen, wohl aber die hydrolytisch gebildeten Säuren abgetrennt werden. Substanzen mit aromatischer Aminogruppe werden durch Besprühen mit 0,5%iger Kaliumnitritlösung in n Salzsäure und nach 1 min mit 0,5%iger α-Naphthollösung in n Kalilauge gekennzeichnet, die phenolische Hydroxylgruppe analog mit einer Lösung von je 0,5 g Sulfanilsäure und Kaliumnitrit in 100 ml 1 n Salzsäure, Alkaloide mit DRAGENDORFFS Reagens. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

R_f-Werte bei der Trennung mit	I	II	III
Pantocain	1	0,71	0,88
Larocain	0,83	0,59	0,79
Tutocain	0,81	0,53	0,77
Procain, Novocain	0,70	0,34	0,63
Oxyprocain	0,72	0,37	0,63
Chlorprocain	0,83	0,50	0,71
Anaesthesin	1	1	1
Procainamid, Novocamid	0,63	0,33	0,62
Cocain	0,81	0,84	1
p-Aminobenzoesäure		0,79	0,88
p-Aminosalicylsäure		0,85	0,93
2-Chlor-4-aminobenzoesäure		1	1
p-Aminobenzoesäureamid		0,42	0,61

R_f-Werte in gepuffertem Papier (für p_H 2—4: 0,1 m Natriumcitrat-Salzsäure-Puffer, für p_H 5—8: 0,1 m Phosphatpuffer, für p_H 9 und darüber 0,1 m Glykokoll-Natronlaugepuffer):

bei $_pH$	2	4	6	8	10	12
Anaesthesin	1	1	1	1	1	1
Pantocain	1	1	0,86	1	1	1
Larocain	0,82	0,81	0,72	1	1	1
Chlorprocain	0,80	0,76	0,63	0,88	1	1
Tutocain	0,74	0,74	0,60	0,87	1	1
Oxyprocain	0,63	0,61	0,44	0,85	1	1
Procain	0,56	0,60	0,40	0,81	1	1
Procainamid	0,39	0,42	0,29	0,47	0,85	1
p-Aminobenzoesäure	0,87	0,90	0,81	0,22	0,05	0,06
2-Chlor-p-aminobenzoesäure	1	1	0,77	0,21	0,10	0,11
p-Aminosalicylsäure	1	0,86	0,43	0,17	0,10	0,10
p-Aminobenzoesäureamid	0,48	0,61	0,65	0,66	0,63	0,65
Cocain	0,87	0,83	0,70	1	1	1

K. CRUSE

[1] WAGNER, G.: Pharmazie **9**, 385 (1954); vgl. diese Z. **147**, 445, 447 (1955).